

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **03197484 A**(43) Date of publication of application: **28.08.91**

(51) Int. Cl.

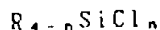
C07F 7/08(21) Application number: **01339792**(22) Date of filing: **27.12.89**(71) Applicant: **SHIN ETSU CHEM CO LTD**(72) Inventor: **YAMAMOTO YASUSHI
MATSUDA TAKASHI**(54) **PRODUCTION OF HYDROGENSILOXANE**

(57) Abstract

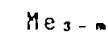
PURPOSE: To industrially and advantageously obtain the subject compound by reacting chlorosilane with 1,1,3,3-tetramethyl-1,3-disiloxane in the presence of water and an acid at a specific temperature.

CONSTITUTION: A compound expressed by formula I or II (R is halogenated hydrocarbon, fluorine-substituted ether, etc.; Me is methyl; (n) is 1-3; (m) is 1 or 2) is made to react with 1,1,3,3-tetramethyl-1,3-disiloxane in the presence of an aqueous solution of an acid composed of water in a molar amount of 1-3 times based on Cl in the chlorosilane and concentrated hydrochloric acid in an amount of 1-3 times based on the water at 230°C (preferably 0-20°C) for 3-6hr to afford the objective compound expressed by formula III or IV.

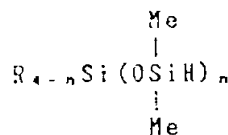
COPYRIGHT. (C)1991,JPO&Japio



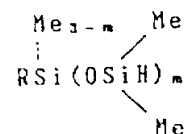
I



II



III



IV

J1040 U.S. PTO
10/077886

02/20/02

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-197484

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)8月28日

G 07 F 7/08

Y

8018-4H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 36 頁)

⑮ 発明の名称 水素シロキサンの製造方法

⑯ 特 願 平1-339792

⑰ 出 願 平1(1989)12月27日

⑱ 発 明 者 山 本 靖 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社

シリコン電子材料技術研究所内

⑲ 発 明 者 松 田 高 至 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社

シリコン電子材料技術研究所内

⑳ 出 願 人 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 岩見谷 周志

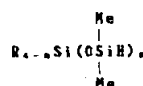
明 細 書

1. 発明の名称

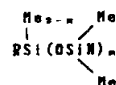
水素シロキサンの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 下記一般式、



あるいは、



前記式中、

Rは、それぞれ、ハロゲン化炭化水素基、フッ素置換エーテル基または炭素数2以上の炭化水素基の何れかを示し、これらは互いに同一でも異なってもよく、

Meは、メチル基を示し、

nは、1乃至3の整数を示し、

mは、1または2の整数を示す、

で表される水素シロキサンの製造方法であって、

下記一般式、



あるいは、



(前記式中、R、Me、及びmは、前述した意味を表す、)

で表されるクロルシランと、1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジシロキサンとを、酸の存在下で30℃以下の温度で反応させることを特徴とする方法。

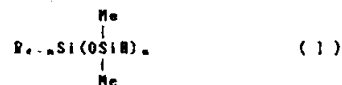
3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

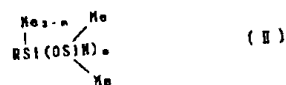
本発明は、特定の化学構造を有する水素シロキサンの製造方法に関する。

(従来技術)

下記一般式、



あるいは、



前記式中、

R は、それぞれ、ハロゲン化炭化水素基、フッ素置換エーテル基または炭素数 2 以上の炭化水素基の何れかを示し、これらは互いに同一でも異なってもよく、

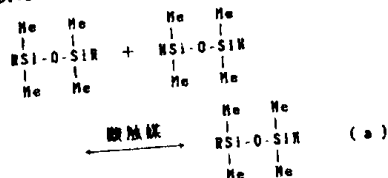
Me は、メチル基を示し、

n は、1 乃至 3 の整数を示し、

m は、1 または 2 の整数を示す、

で表される水素シロキサン（クロシラン）の製造方法として、シロキサン（クロシラン）の融平衡による方法及びクロシランの共加水分解による方法が、従来公知である。

例えば融平衡によるものとして、下記反応式、



3

(二) R. Okawara, H. Sakiyama, Bull. Chem. Japan, 29, 236 (1956).

(発明が解決しようとする問題点)

然しながら、前記反応式 (a) の平衡反応を利用した製造方法では、原料のジシロキサンが残存し、収率がかなり低く、また前記反応式 (b) の平衡反応を利用した製造方法では、数 b が 2 以上のポリシロキサンが副生し、目的とするトリシロキサンの収率は、必ずしも満足しうるものではない。

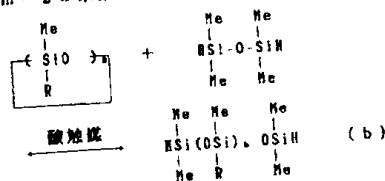
更に、前記文献に記載されたクロロシランの共加水分解による製造方法は、有機基 R の種類によっては、 $\text{R}_{3-n}\text{SiCl}_n$ が複数種混合した水素シロキサンが副生するという問題がある。

従って本発明の目的は、副生物の形成が有効に抑制され、極めて高い収率で前記一般式 (I) あるいは (II) で表される水素シロキサンを製造することが可能な方法を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明の製造方法は、下記一般式、

で表されるシロキサン化合物の平衡反応により、前記一般式 (II) の $m=1$ の水素シロキサンを製造する方法が知られており、また前記一般式 (II) の $m=2$ の水素シロキサンを、下記反応式、



(式中、a は 3 または 4、

b は 1 以上の整数である)

で表されるシロキサン化合物の平衡反応により製造する方法が知られている。

またクロロシランの共加水分解による方法としては、 $\text{R}_{3-n}\text{SiCl}_n$ 及び $\text{HSi(Me)}_2\text{Cl}$ で表されるクロロシランの混合物を、共加水分解する方法が下記の文献に記載されている。

(イ) 米国特許第 2,877,255 号明細書。

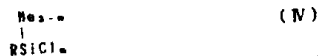
(ロ) 米国特許第 2,877,256 号明細書。

(ハ) R. Okawara, 工業化学雑誌, 60, 1398 (1957)。

4



あるいは、



(前記式中、R、Me、及び n は、前述した意味を表す、)

で表されるクロロシランと、1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジシロキサンとを、酸の存在下で 30℃ 以下の温度で反応させることにより、前記一般式 (I) あるいは (II) で表される水素シロキサンを製造するものである。

即ち、上記のような手段を採用することにより、クロロシランの加水分解により生成するシラノールと、1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジシロキサンとの反応が極めて速やかに進行して目的とする水素シロキサンが得られ、この結果として、シラノール間の縮合反応や生成した水素シロキサンの平衡反応が有効に阻害され、該水素シロキサンが極めて高い収率で得られるのである。

原料化合物

5

5

本発明においては、上述した通り、出発原料化合物としてクロロシラン及び1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジシロキサンを使用する。

このクロロシランは、前記一般式(Ⅲ)あるいは(Ⅳ)、即ち、



あるいは、



で表されるものである。

上記一般式(Ⅲ)、(Ⅳ)において、nは1乃至3の整数であり、mは1または2の整数である。

更に基Rは、それぞれ、ハロゲン化炭化水素基、フッ素置換エーテル基または炭素数2以上の炭化水素基の何れかを示し、これらは互いに同一でも異なってもよく、具体的には、次のものを例示することが出来る。

炭素数2以上の炭化水素基として、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデ

シルテトラデシル、ペンタデシル等の脂肪族炭化水素基；シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロドデシル等の脂環式炭化水素基；フェニル、ナフチル、o-メチルフェニル、m-メチルフェニル、p-メチルフェニル、2,5-ジメチルフェニル、2,3-ジメチルフェニル、3,4-ジメチルフェニル、2,4-ジメチルフェニル、ベンジル、1-フェニルエチル、2-フェニルエチル等の芳香族系炭化水素基等。

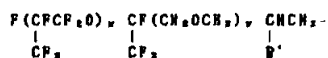
ハロゲン化炭化水素基として、クロロメチル基、2-クロロエチル基、3-クロロプロピル基及び一般式、



(式中、aは1,2,3,4,6,8の何れかの整数)

で表される基等。

フッ素置換エーテル基として、一般式、



(式中、xは1乃至3の整数、yは0または1の整数、R'は水素原子またはメチル基)

7

で表されるフッ素置換ポリエーテル基等。

本発明において、上述したクロロシランと1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジシロキサンとは、該クロロシラン中の塩素原子に対して、該ジシロキサン中の単位 $HSi(Me)_2O_{1/2}$ が、1~5モル倍、好ましくは1.2~1.5モル倍の割合で使用されるのが好適である。

反応

クロロシランと1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジシロキサンとの反応は、酸の存在下で行われる。

この酸としては、種々の鉱酸の水溶液が用いられるが、特に塩酸が好適である。用いる酸の量は、クロロシランの加水分解により生成したシラノールと1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジシロキサンとの縮合反応の触媒として有効に作用する限りにおいて特に制限はないが、一般的には、クロロシラン中の塩素原子に対して1~3倍モルの水と、この水に対して1~3重量倍の濃塩酸とからなる量の酸水溶液を用いるのがよい。

またこの反応は、30℃以下、好ましくは0乃至

20℃の温度で行うことが必要である。反応温度が20℃を越えると、クロロシランの加水分解により生成したシラノール同士が縮合してポリシロキサンを副生したり、あるいは生成した水素シロキサンの平衡反応を生じる等の副反応が発生し、収率が低下する。

反応は、1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジシロキサンと酸水溶液との混合物に、前述したクロロシランを滴下することによりおこなわれる。滴下速度は、クロロシラン同士の縮合反応が抑えられる程度に十分低いものであれば特に制限されるものではなく、原料のクロロシランの置換基Rの種類に応じて適宜調節すればよいが、生産性を考慮すれば、通常3~6時間の範囲とすることが好適である。クロロシランを一度に前記混合液に加えると、クロロシランの加水分解により生成したシラノール同士の縮合が多く発生し、目的とする水素シロキサンの収率が低下する場合がある。

また本発明においては、上記反応の実施に際して、塩化水素や水素シロキサン等に対して非反応

9

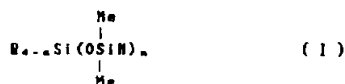
10

性の非水溶性有機溶媒を使用することも可能であるが、1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジシロキサン並びに生成する水素シロキサンが溶剤としての役割を果たすため、特にこのような有機溶媒を用いる必要はない。むしろ有機溶媒の使用は、反応後の廃溶剤の処理、資源節約等の面で不利となる場合がある。

また従来方法では、加水分解の速度を増大させるために、メタノール、エタノール等の水溶性有機溶媒を用いる方法が採用されているが、本発明方法では、その反応速度が十分に速く、このような水溶性有機溶媒を使用する必要はない。

水素シロキサン

反応終了後は、常法の精製処理を行うことにより、前記一般式(1)あるいは(2)、即ち、

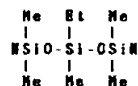


1 1

保った。攪拌を十分行いながら、メチルエチルジクロロシラン114gを4時間かけて滴下した。滴下中、窒素を系内に流し、生成するHClを系外に除くとともに、塩化水素の蒸発熱を利用して、反応系を10℃以下に保った。

滴下終了後、反応混合物が20℃以下の温度に保たれるように、200mlの水を加えた。この有機層について、水洗2回、NaHCO₃水(5%)での洗浄を2回、更に水洗5回を繰り返した後、Na₂SO₄で乾燥を行ない、減圧蒸留を行った。

65~66℃/50mmHgの留分として、1,1,3,5,5-ペンタメチル-5-エチル-1,3,5-トリシロキサン



(式中、Meはメチル基、Etはエチル基を示す、以下同じ。)

が、71%の収率で得られた。また得られた水素シロキサンの赤外吸収スペクトルを第1図に示した。

尚、ガスクロマトグラフィー(SE-30, 10% 3mカ

(式中、R, n, m は、前述した意味を有する)

で表される水素シロキサンが、高い収率で得られる。即ち、一般式(3)のクロルシランを用いると、前記(1)式の水素シランが得られ、一般式(4)のクロルシランを用いると、前記(2)式の水素シランが得られる。

この水素シロキサンのうち、n=1のものは、ケイ素-水素結合の反応性を活用して、樹脂の改質剤として有効に使用され、また有機基Rとしてフッ素原子を含むものを有しているものは、フッ素の有する優れた界面特性、耐熱性、耐薬品性等を相手の基質に付与することができる。さらに、n=2または3のものは、ケイ素-水素結合の反応性を利用して、樹脂、ゴム等の架橋剤、加硫促進剤等の用途に適用される。

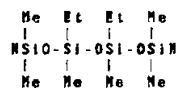
(実施例)

実施例1

1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジシロキサン 134g(1.0モル)、水30g及び濃塩酸80gを、4つ口フラスコに仕込み、氷水で冷却し、5~10℃に

1 2

ラム)の測定により、1,1,3,5,7,7-ヘキサメチル-3,5-ジエチル-1,3,5,7-テトラシロキサン、



が7%生成していることが認められたが、それ以上の長鎖シロキサンの生成は認められなかった。

実施例2~18

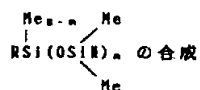
実施例1に従って、一般式(4)で表される種々のクロルシランと1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジシロキサンとを反応させ、水素シロキサンを得た(実施例2~12)。また一般式(3)で表される種々のクロルシランを使用して、同様得水素シロキサンを得た(実施例13~18)。

得られた水素シロキサンの収率、構造等を第1表、第2表に示すとともに、その赤外吸収スペクトルを第2図~第18図に示す。

1 3

1 4

第 1 表

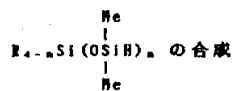


実施例 No.	R	Me	n	収率 (%)	沸点 (°C/mmHg)
2	i-Bu	Me, —	2	76	82~84 / 30
3	Ph	Me, —	2	84	76~78 / 3
4	CF ₃ CH ₂ CH ₂	Me, —	2	85	79~80 / 57
5	C ₆ F ₅ CH ₂ CH ₂	Me, Me	1	90	65 / 20
6	C ₆ F ₅ CH ₂ CH ₂	Me, —	2	87	65~66 / 5
7	C ₆ F ₁₁ CH ₂ CH ₂	Me, Me	1	88	81~82 / 11
8	C ₆ F ₁₁ CH ₂ CH ₂	Me, Me	1	87	76~78 / 3
9	C ₆ F ₁₁ CH ₂ CH ₂	Me, —	2	93	92~94 / 4
10	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{F}_5\text{OCFCF}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3 \\ \\ \text{CF}_3 \end{array}$	Me, Me	1	92	73~75 / 5
11	$\begin{array}{c} \text{F}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_3\text{CFCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3 \\ \quad \quad \\ \text{CF}_3 \quad \quad \text{CF}_3 \end{array}$	Me, Me	1	90	100~103 / 5
12	$\begin{array}{c} \text{F}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_3\text{CFCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3 \\ \quad \quad \\ \text{CF}_3 \quad \quad \text{CF}_3 \end{array}$	Me, Me	1	89	112~115 / 3

* Bu はブチル基を示し、Ph はフェニル基を示す。

15

第 2 表



実施例 No.	R	n	収率 (%)	沸点 (°C/mmHg)
13	n-C ₄ H ₉ , —	3	85	81~83 / 3
14	Ph, Ph	2	87	121~123 / 2.4×10 ⁻⁴
15	Ph, —	3	87	90~91 / 2
16	C ₆ F ₁₁ CH ₂ CH ₂ , —	3	85	103~104 / 3.5
17	$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{C}_2\text{F}_5\text{OCFCF}_2\text{O}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CF}_3 \end{array}$, —	3	91	102~104 / 15
18	$\begin{array}{c} \text{F}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_3\text{CFCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3 \\ \quad \quad \\ \text{CF}_3 \quad \quad \text{CF}_3 \end{array}$, —	3	89	101 / 4

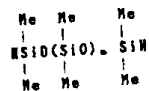
* Ph はフェニル基を示す。

16

比較例 1

ジメチルクロロシラン(0.8モル)を、1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジシロキサン(1.0モル)、水(30g)及び濃塩酸(80g)の混合物中に滴下して、5~10℃で加水分解を行った。

得られた水素シロキサンは、次の通りである。



n	収率(%)
1	26
2	27
3	7

この結果から明かな通り、ジメチルジクロロシランが縮合したタイプ(n≧2)の生成物が、相当量副生することが確認された。

(発明の効果)

本発明の製造方法によれば、出発原料であるク

ロロシランが縮合したポリシロキサンの副生が殆どなく、高い収率で、目的とする水素シロキサンが得られる。

また、現在工業的には、1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジシロキサンを原料としてジメチルクロロシランが製造されているから、1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジシロキサンを用いる本発明は、ジメチルクロロシランを使用する従来法に比べて、工業的に極めて有利である。

4. 図面の簡単な説明

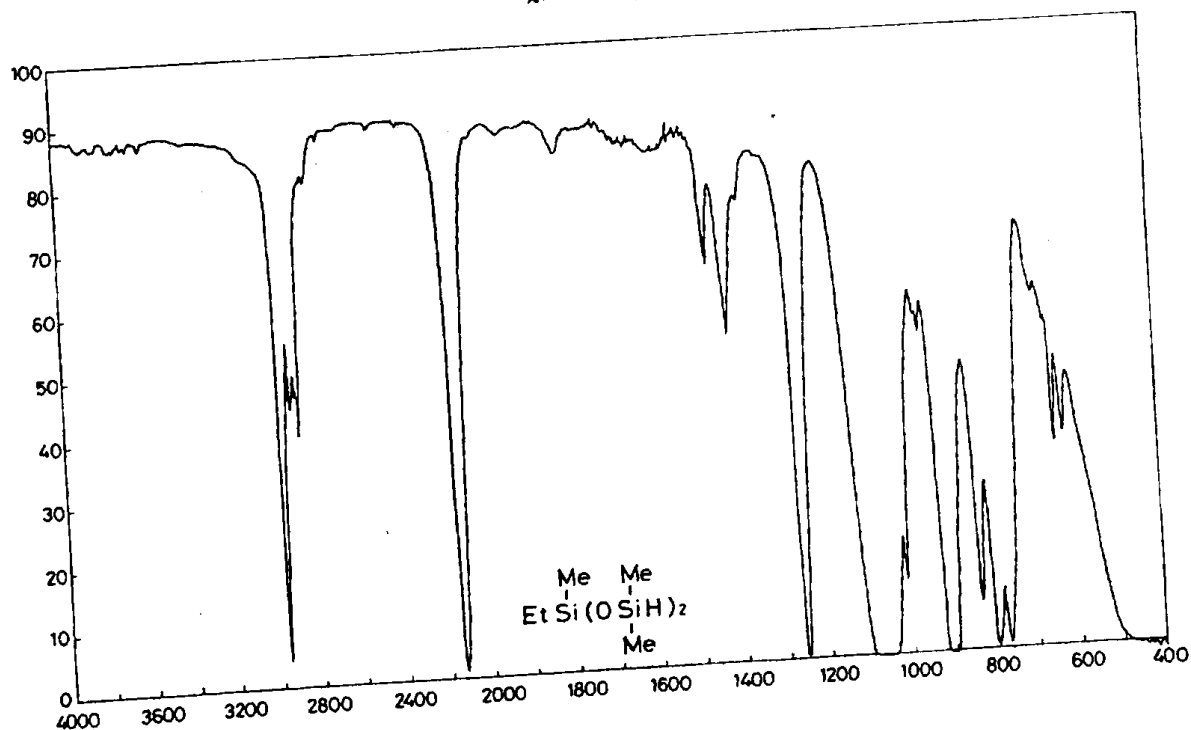
第1図~第18図は、実施例1~18で得られた水素シロキサンの赤外線吸収スペクトルである。

代理人 弁理士 岩見谷 周志

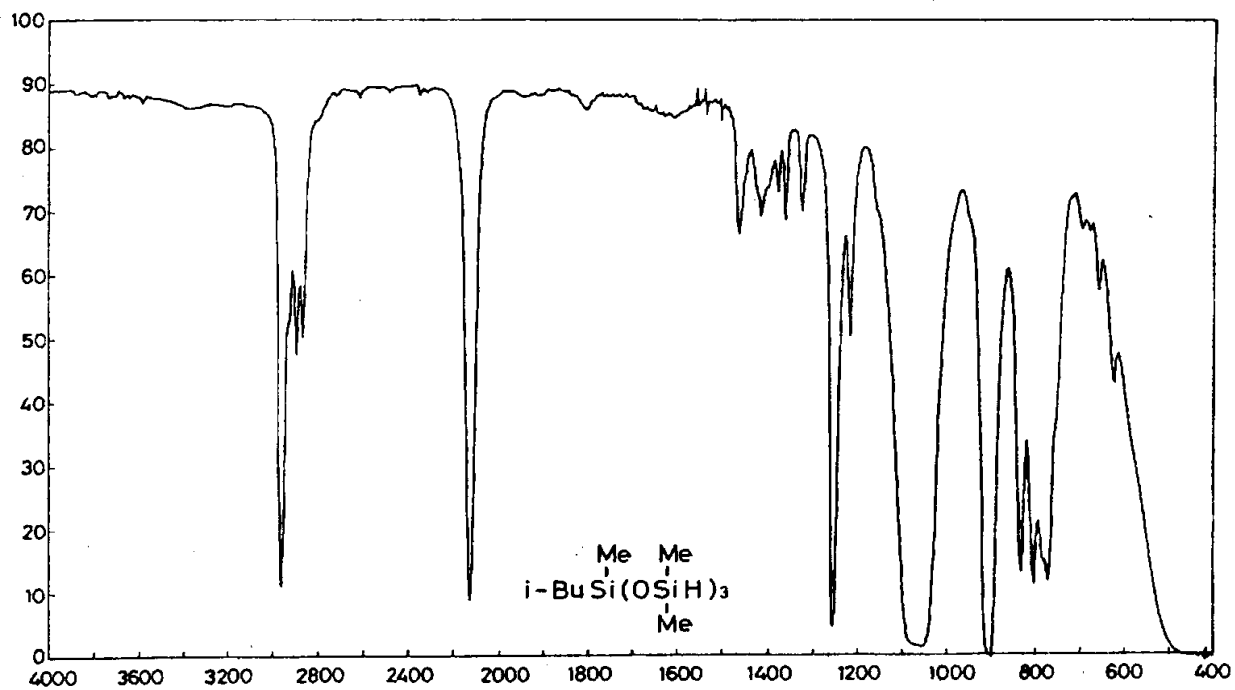
17

18

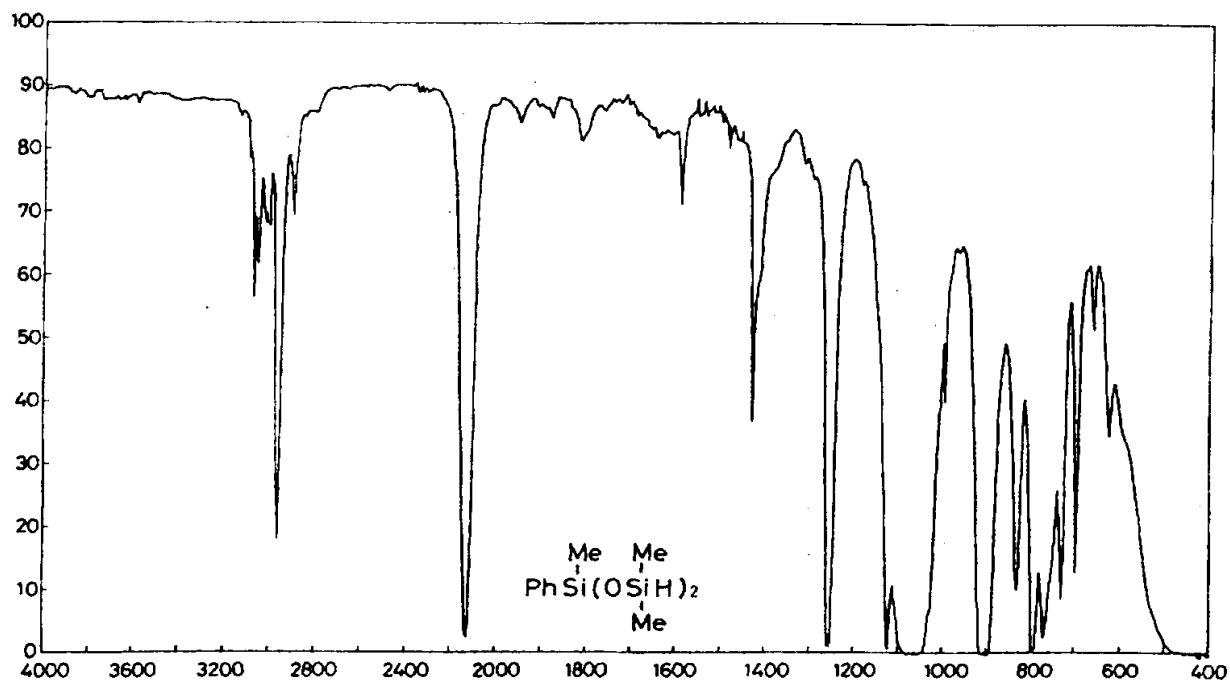
第 1 図



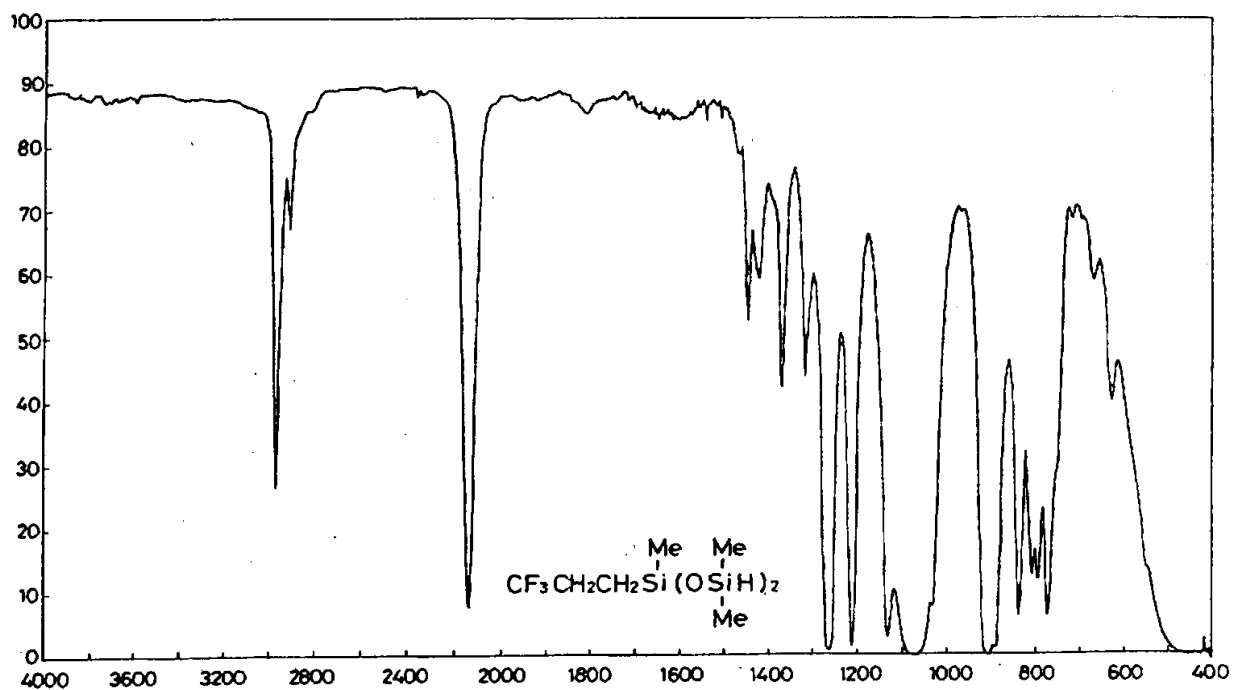
第 2 圖



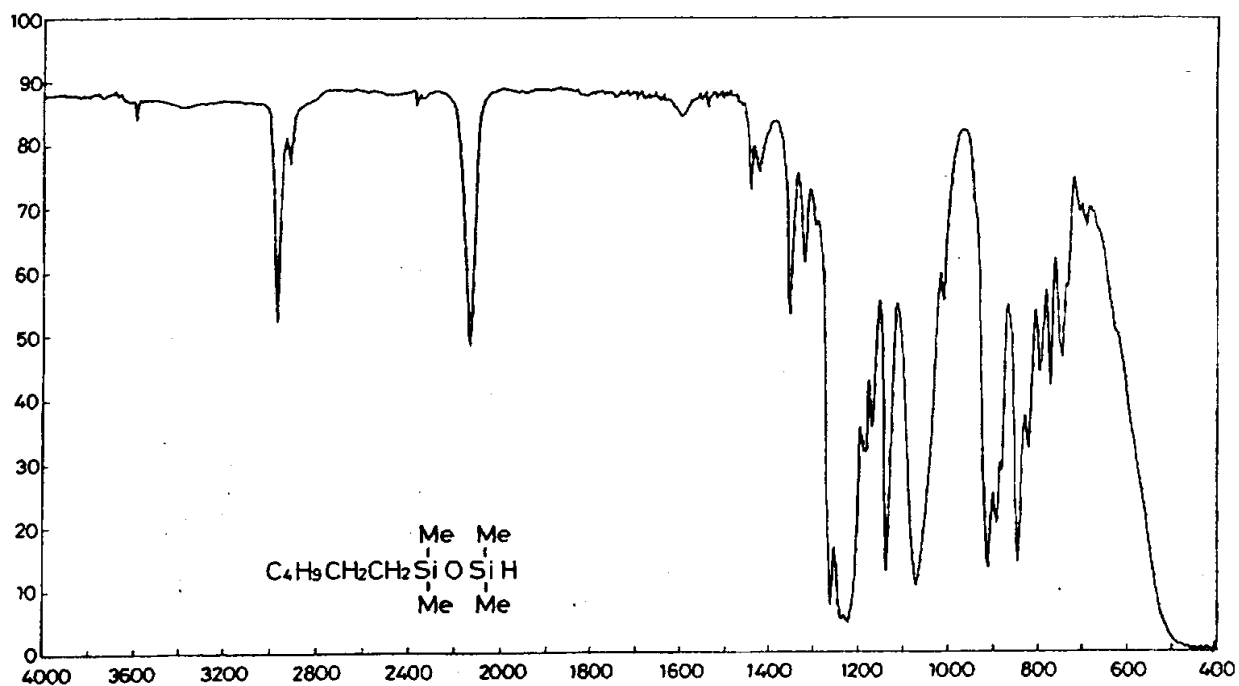
第 3 圖



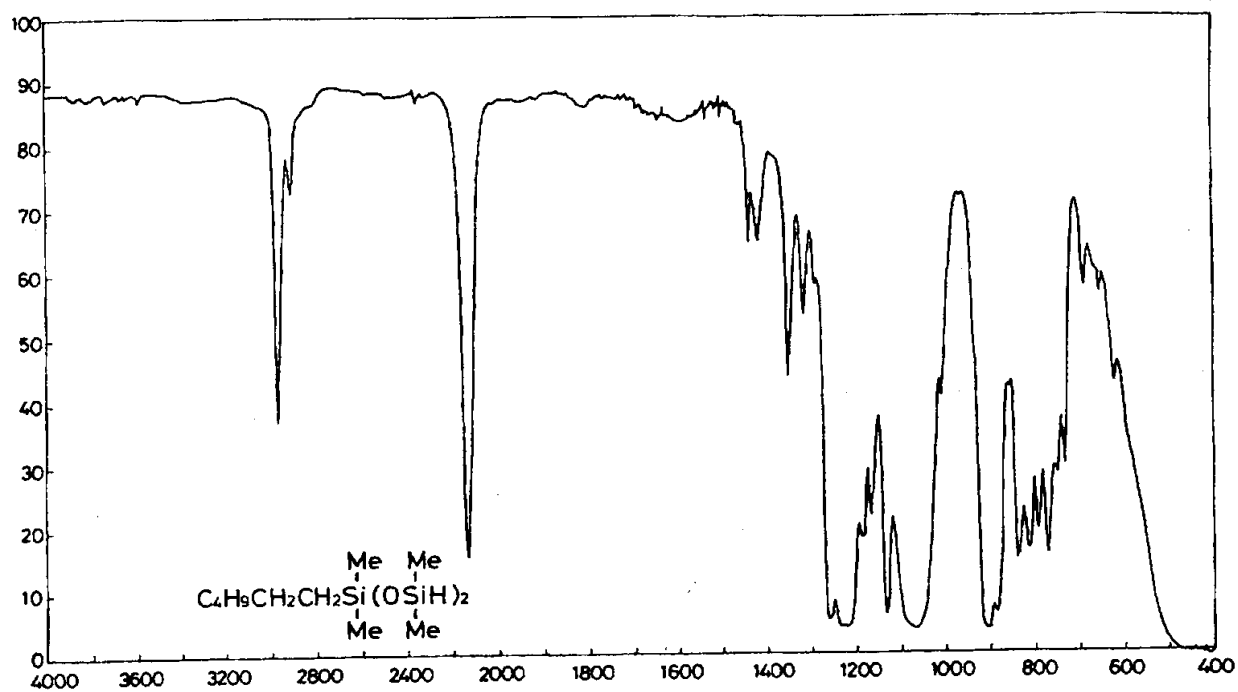
第 4 図



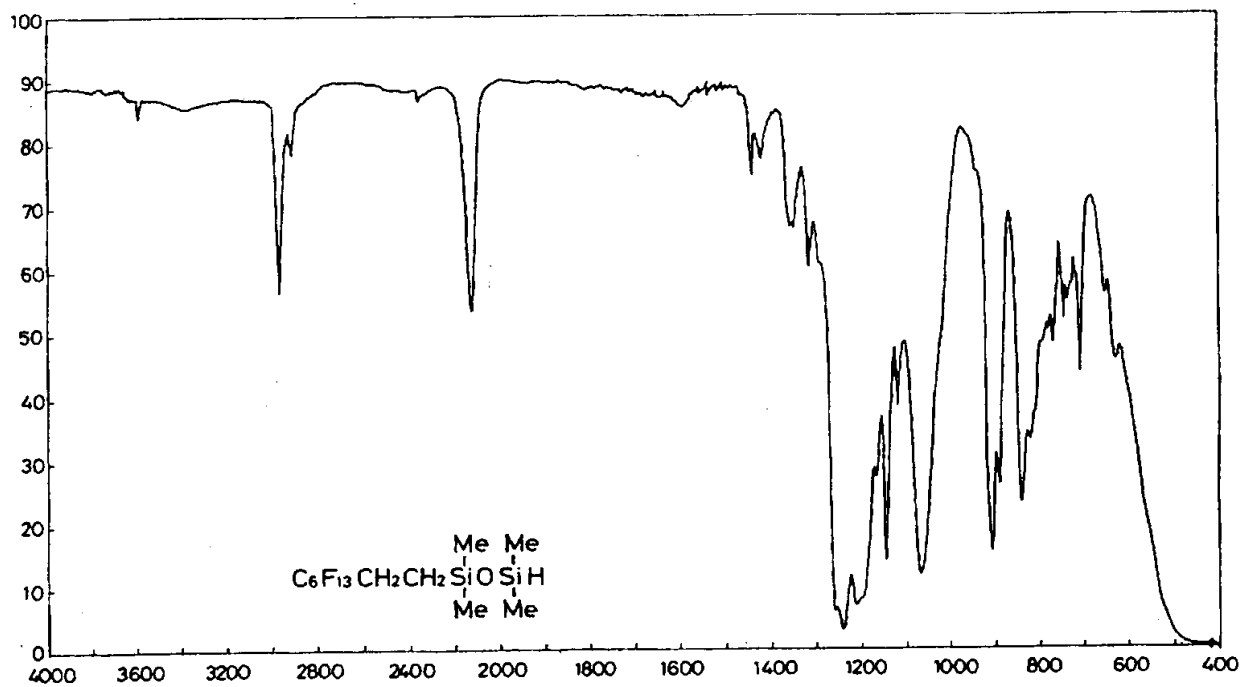
第 5 図



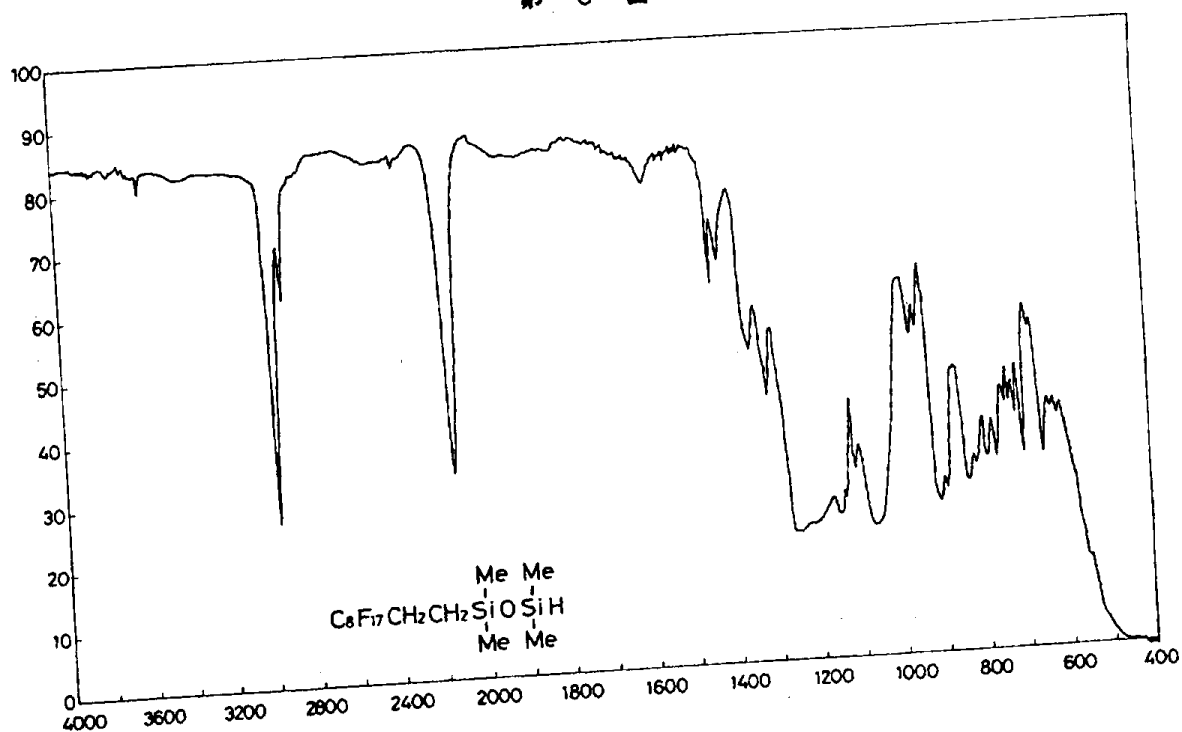
第 6 図



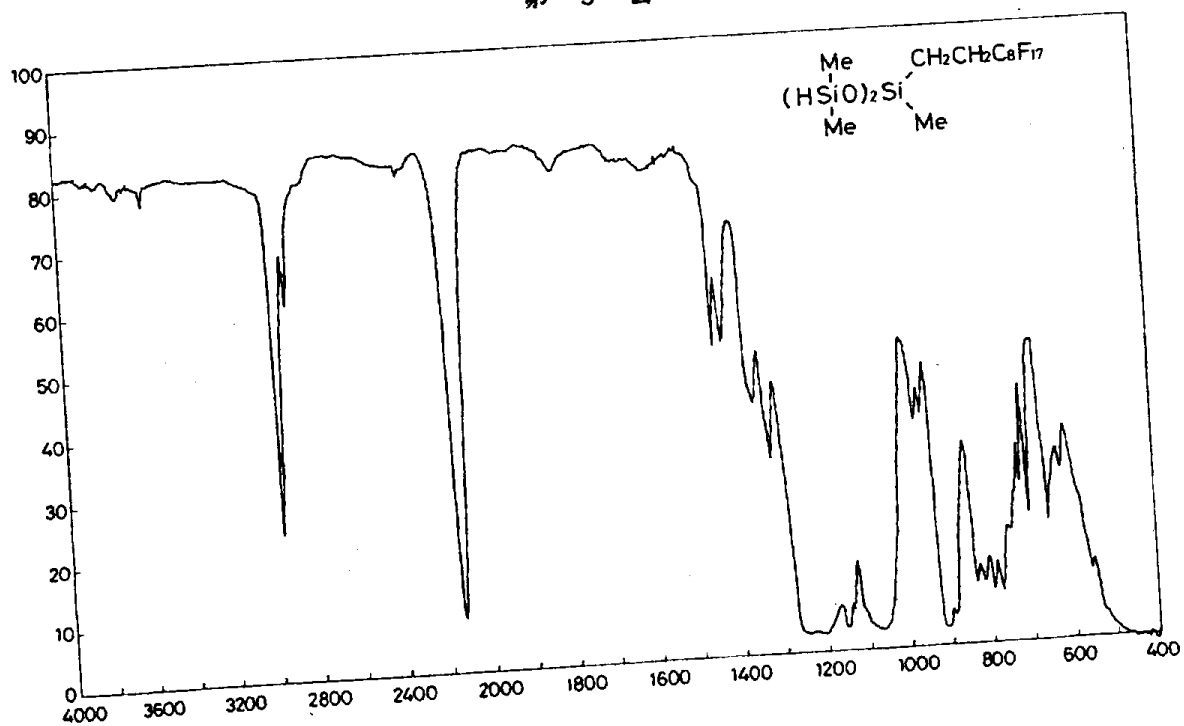
第 7 図



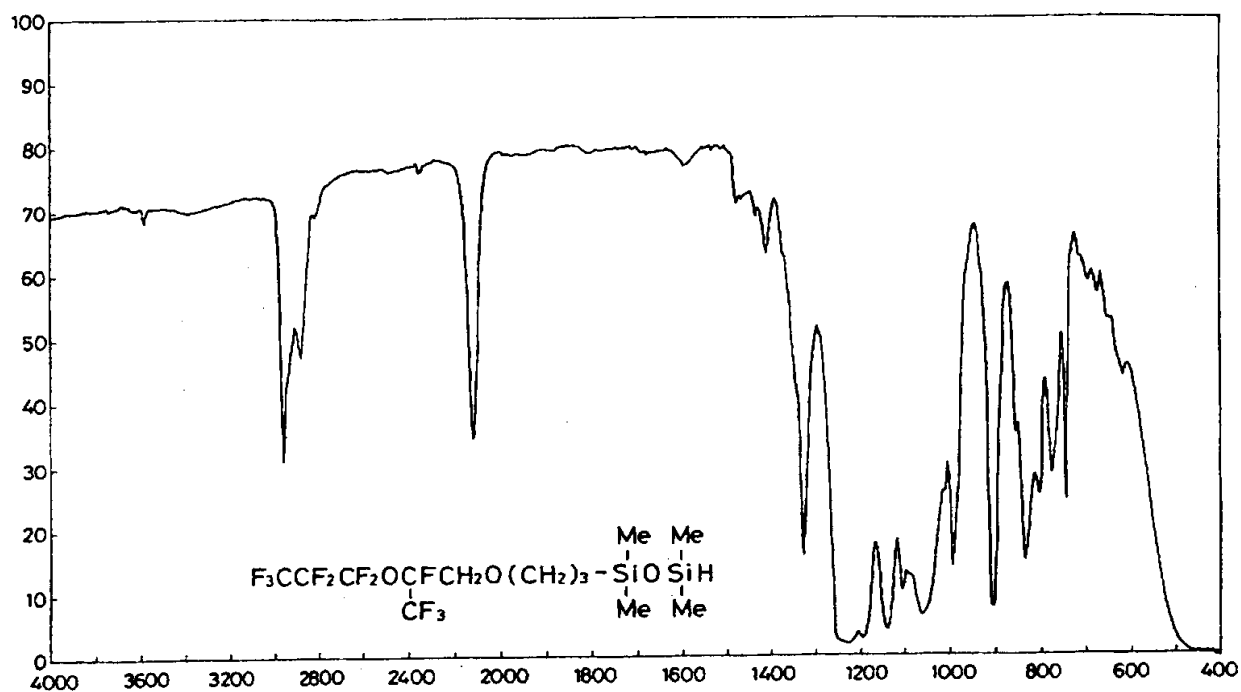
第 8 圖



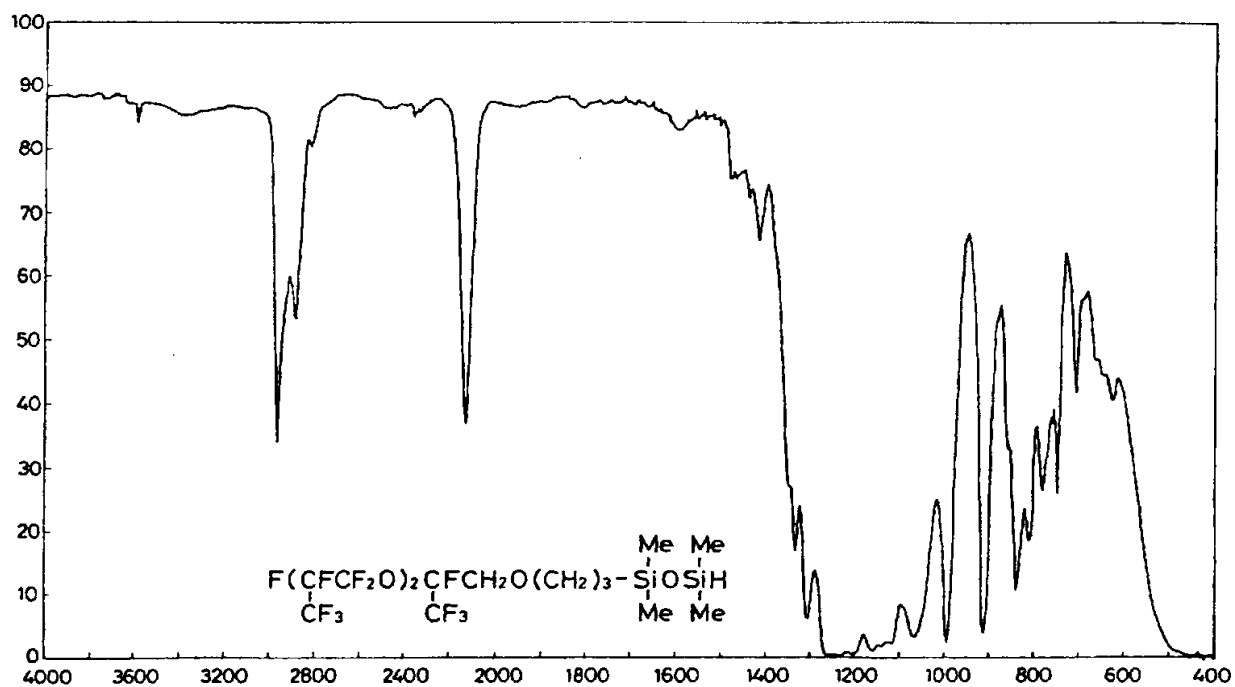
第 9 圖



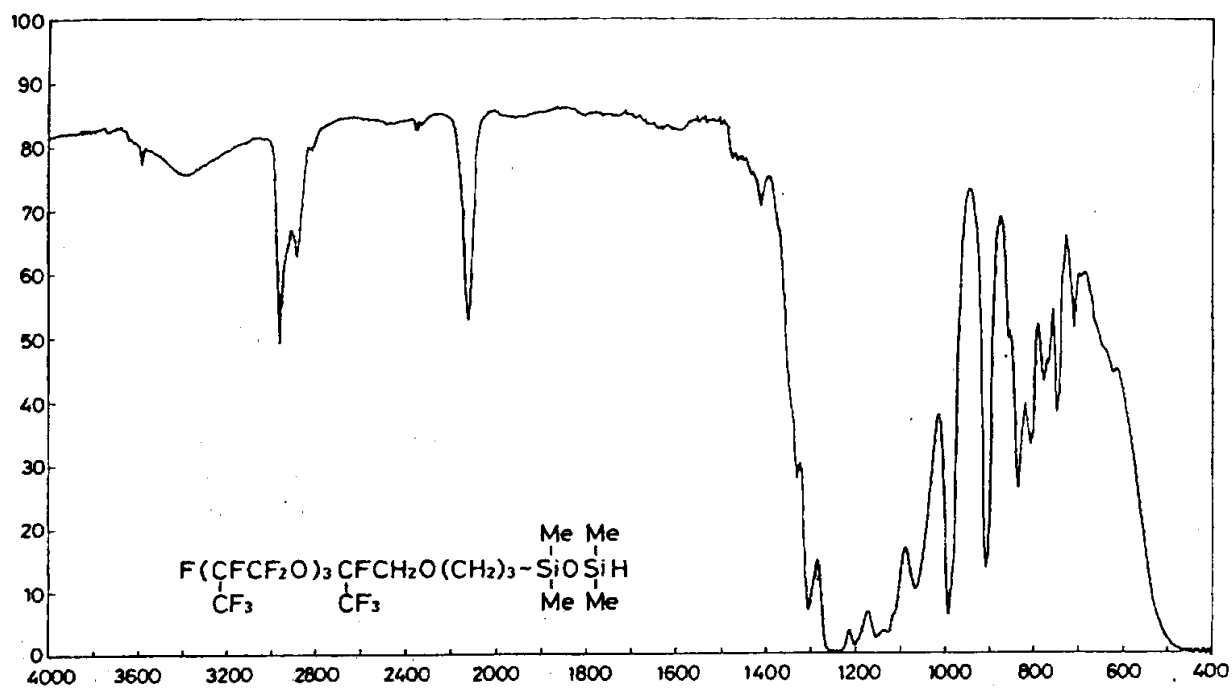
第 10 圖



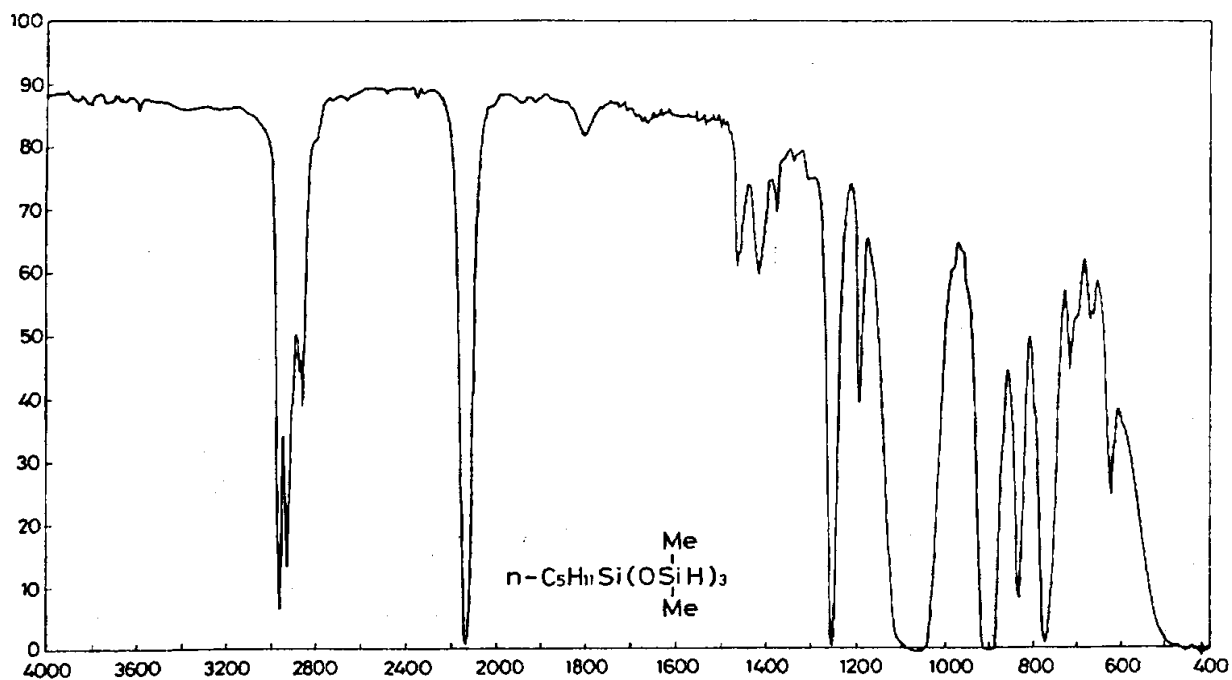
第 11 圖



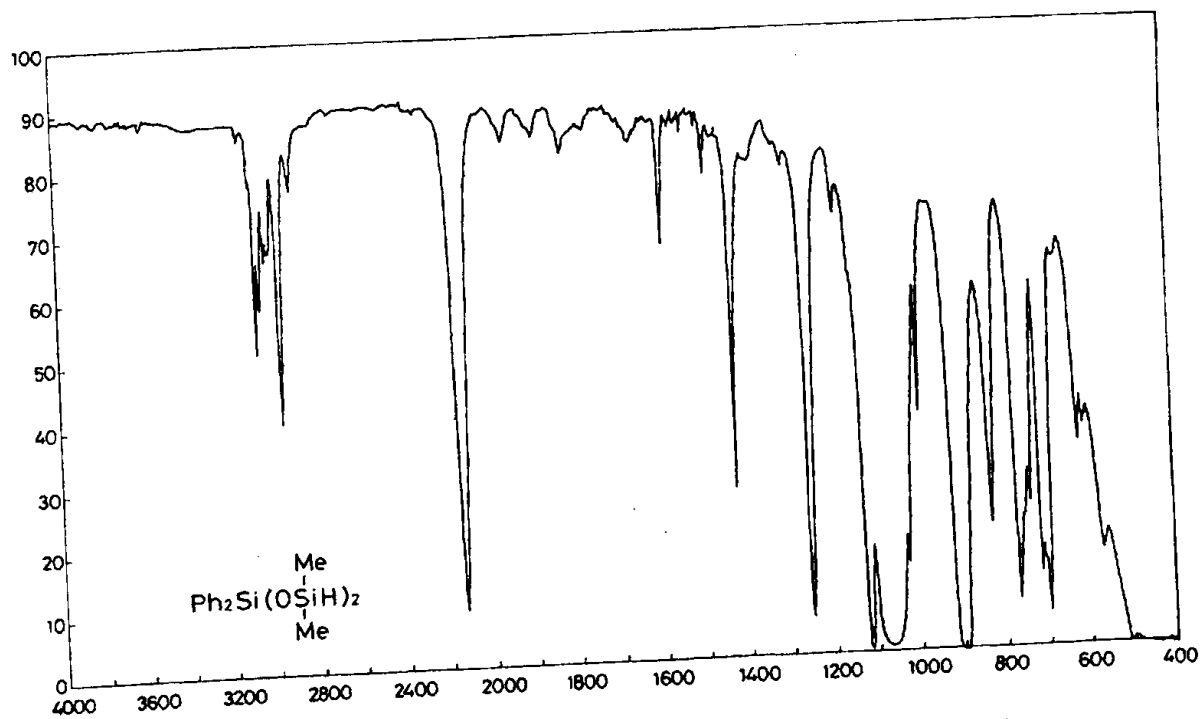
第 12 図



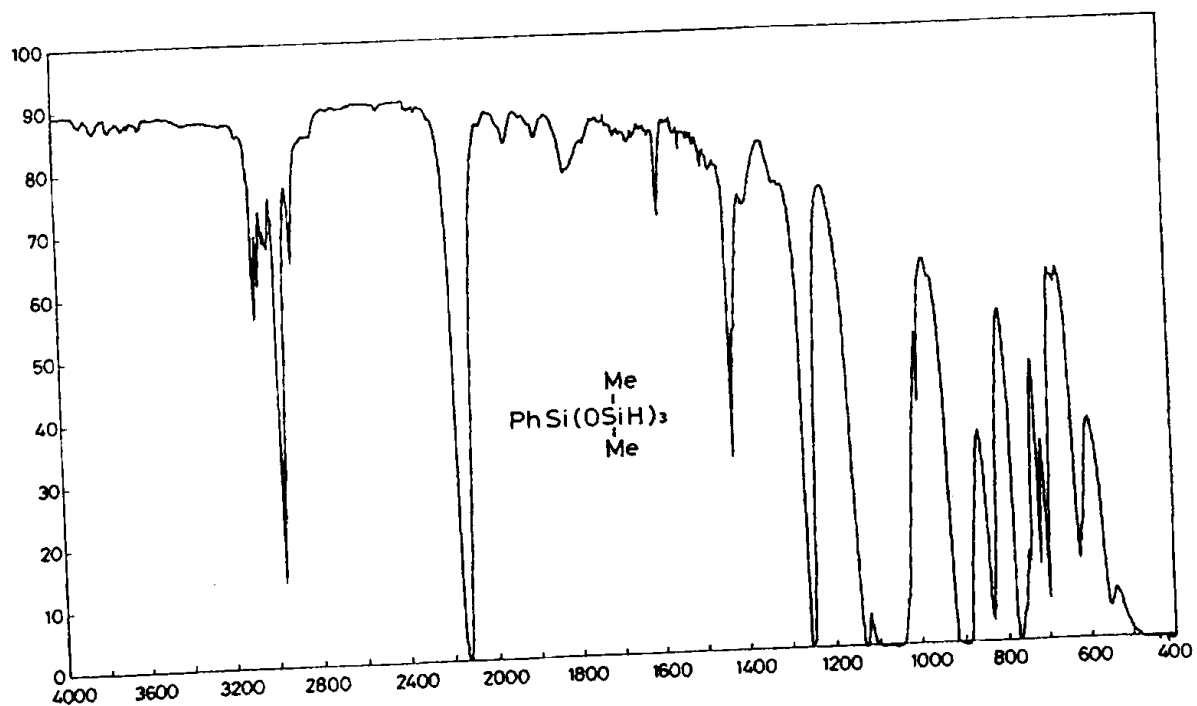
第 13 図



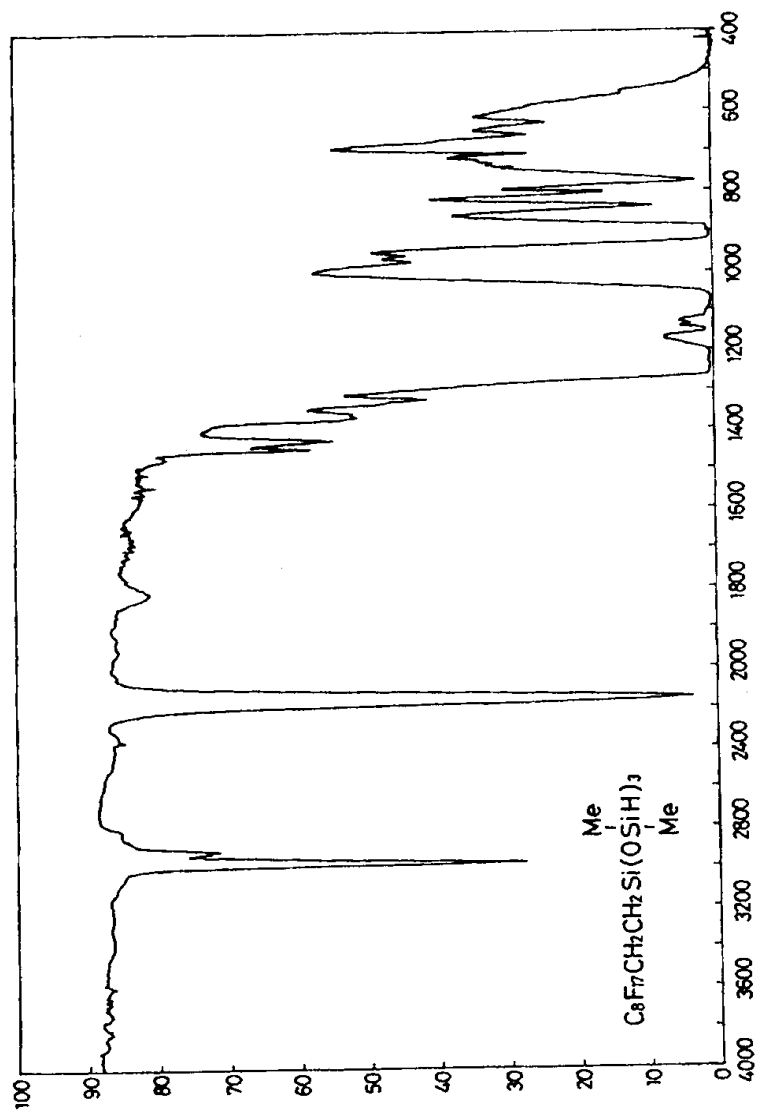
第 14 圖



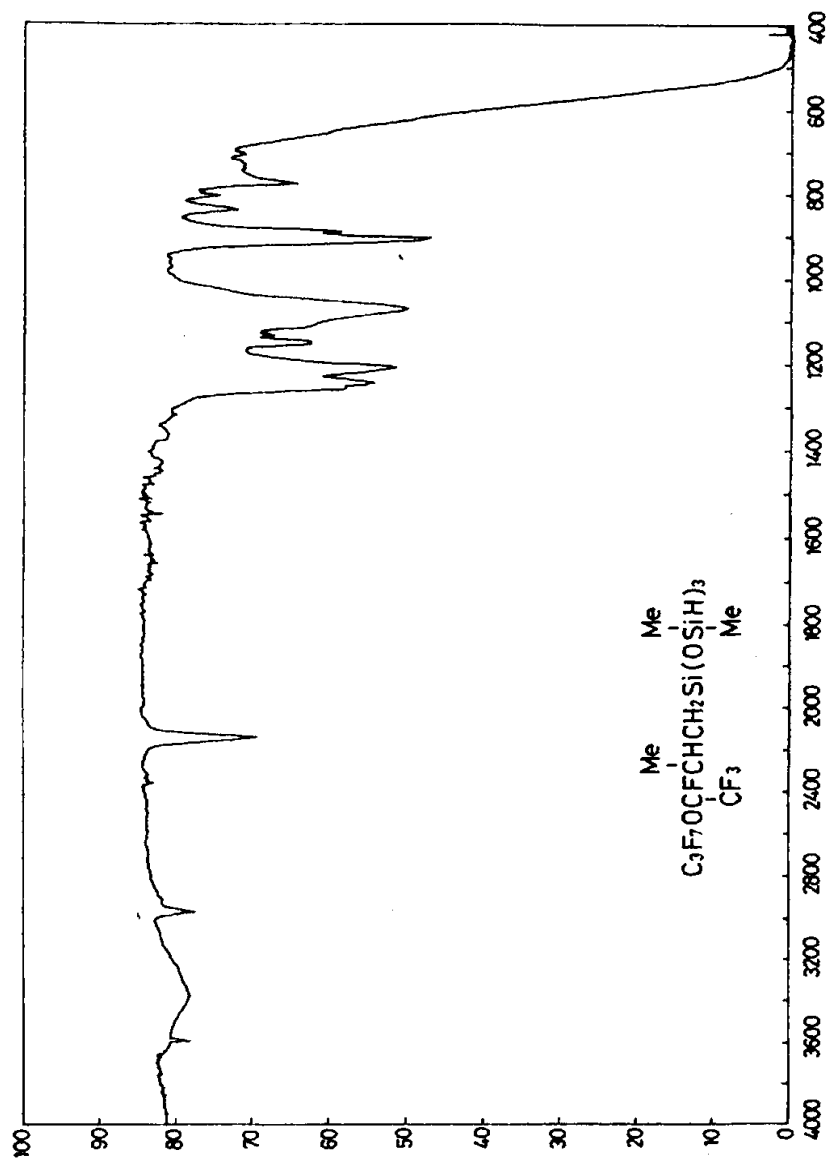
第 15 圖



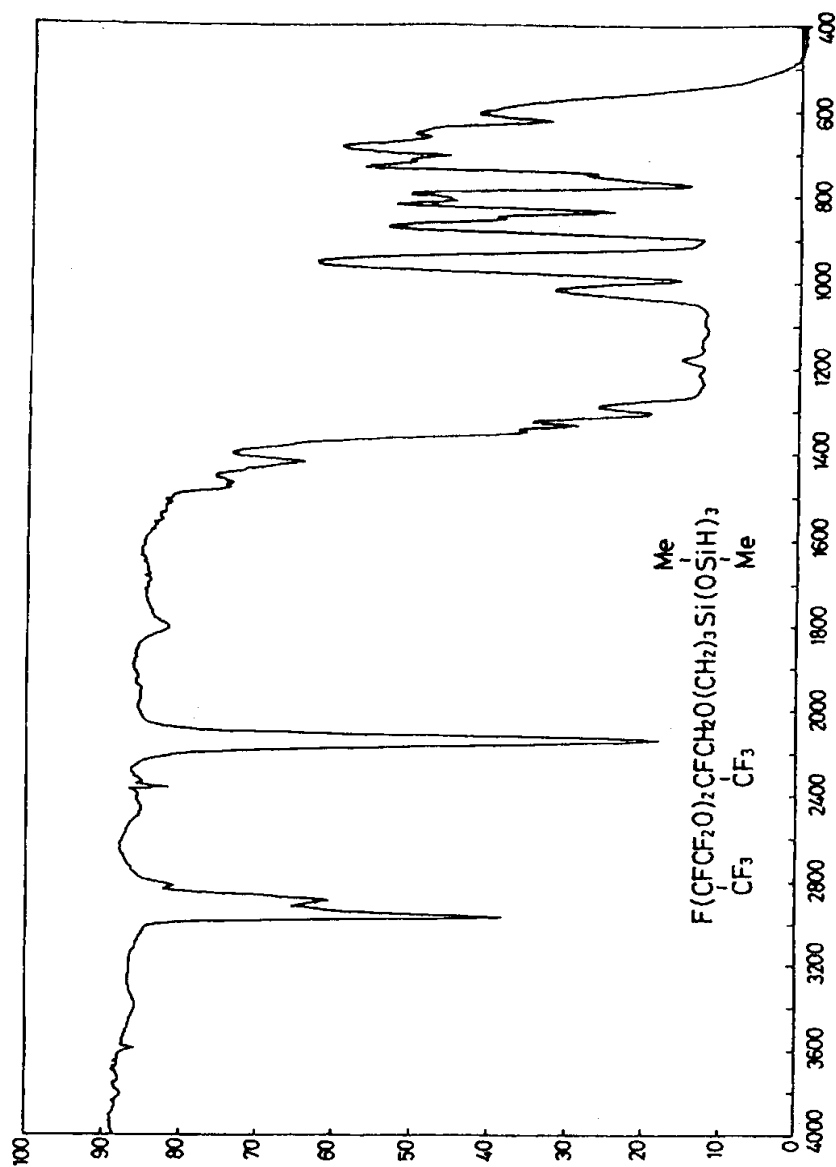
第 16 圖



第 17 図



第 18 圖



手続補正書 (自発)

平成 3 年 1 月 22 日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

平成 1 年特許願第 3 3 9 7 9 2 号

2. 発明の名称

水素シロキサン製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号

名称 (206) 信越化学工業株式会社

4. 代理人

住所 〒101 東京都千代田区神田神保町 1-2-3

水野ビル 6 F ☎(03)3219-6741

氏名 弁理士 (8430) 岩見谷 周志

5. 補正命令の日付 自発

6. 補正により増加する請求項の数 なし

7. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」及び「発明の詳細な説明」の欄並びに図面

8. 補正の内容

[I] 明細書の「特許請求の範囲」の欄

(1) 明細書の特許請求の範囲を別紙のとおりに補正する。

[II] 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

(1) 明細書第 3 頁第 11 行の

「酸平衡による方法」との記載を

「酸を用いる平衡化反応による方法」と補正する。

(2) 明細書第 3 頁第 13 行の

「酸平衡によるものとして、」との記載を

「酸による平衡化によるものとして、」と補正する。

(3) 下記(a)~(b)の

「酸触媒」との記載を「酸触媒」と補正する。

(a) 明細書の第 3 頁末行

(b) 明細書の第 4 頁第 6 行目

1

方式
審査

2

(4) 下記(c)~(h)の

「平衡反応」との記載を

「平衡化反応」と補正する。

(c) 明細書の第 4 頁第 1 行目

(d) 明細書の第 4 頁第 9 行目

(e) 明細書の第 5 頁第 4 行目

(f) 明細書の第 5 頁第 7 行目

(g) 明細書の第 6 頁第 17 行目

(h) 明細書の第 10 頁第 5 行目

(5) 下記(i)~(j)の

「酸の存在下で」との記載を

「水と酸の存在下で」と補正する。

(i) 明細書の第 6 頁第 7 行目

(j) 明細書の第 9 頁第 10 行目

(6) 下記(k)~(l)の

「生成」との記載を

「副生」と補正する。

(k) 明細書の第 14 頁第 4 行目

(l) 明細書の第 14 頁第 5 行目

(7) 明細書第 15 頁末行の

「Baは」との記載を

「Baは」と補正する。

(8) 明細書第 16 頁第 2 表中、実施例 No. 13 の R の欄における、

「 $n-C_4H_9$ 」との記載を「 $n-C_5H_{11}$ 」と補正する。

(9) 明細書第 16 頁第 2 表中、実施例 No. 16 の R の欄における、

「 $C_6F_5CH_2CH_2$ 」との記載を「 $C_6F_5CH_2CH_3$ 」と補正する。

[III] 図面

(1) 図面を別紙のとおりに補正する。

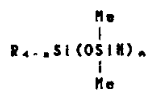
3

4

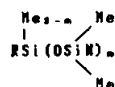
〔別紙〕

特許請求の範囲（補正後）

(1) 下記一般式、



あるいは、



前記式中、

R は、それぞれ、ハロゲン化炭化水素基、
フッ素置換エーテル基または炭素数 2 以上の
炭化水素基の何れかを示し、これらは互いに
同一でも異なってもよく、

Me は、メチル基を示し、

n は、1 乃至 3 の整数を示し、

m は、1 または 2 の整数を示す、

で表される水系シロキサンの製造方法であって、

下記一般式、



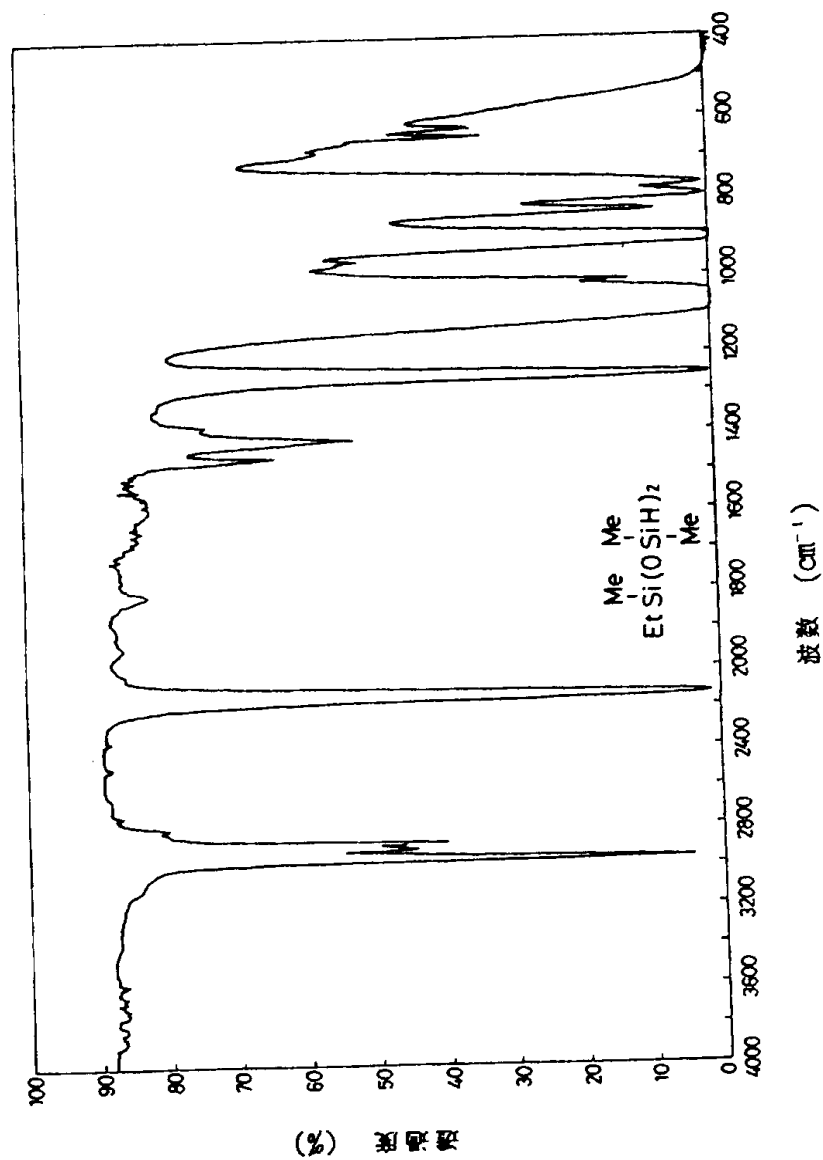
あるいは、



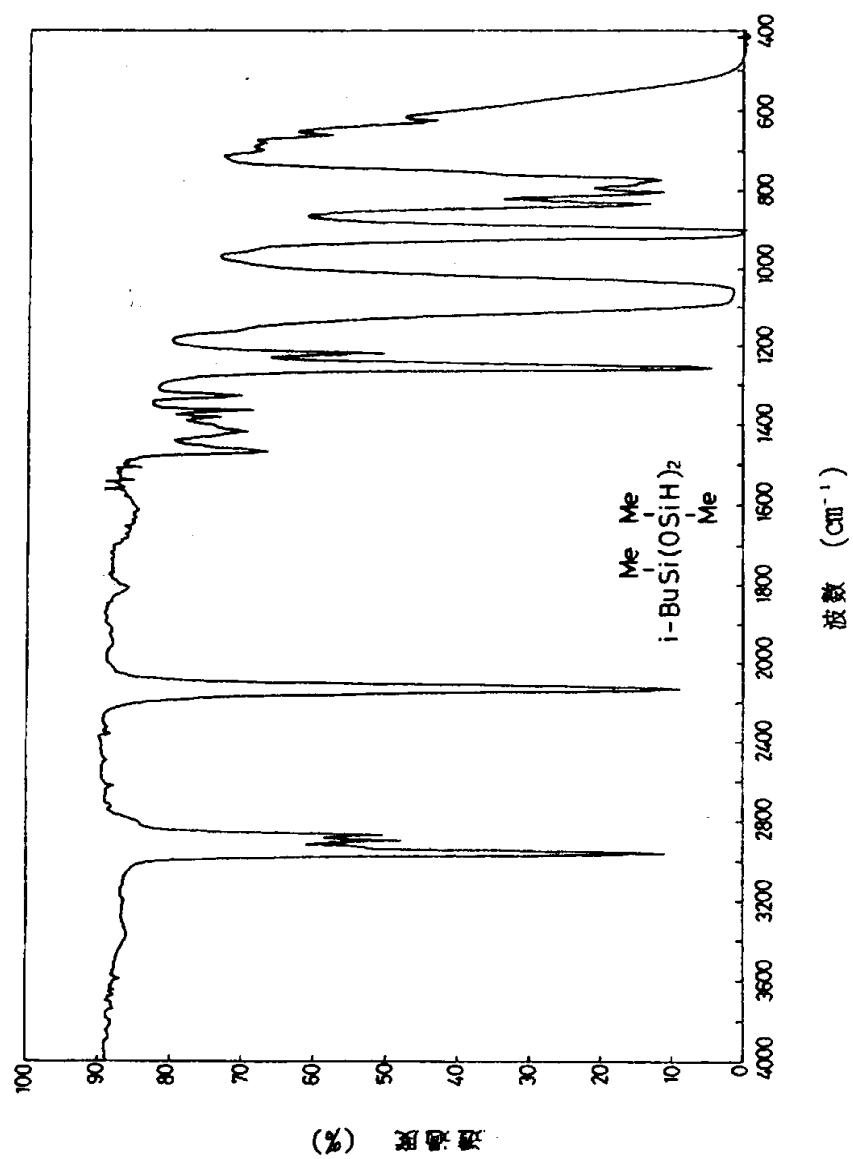
（前記式中、R、Me、及び m は、前述した意味
を表す。）

で表されるクロルシランと、1,1,3,3-テトラメチ
ル-1,3-ジシロキサンとを、水と酸の存在下で 30
℃以下の温度で反応させることを特徴とする方法。」

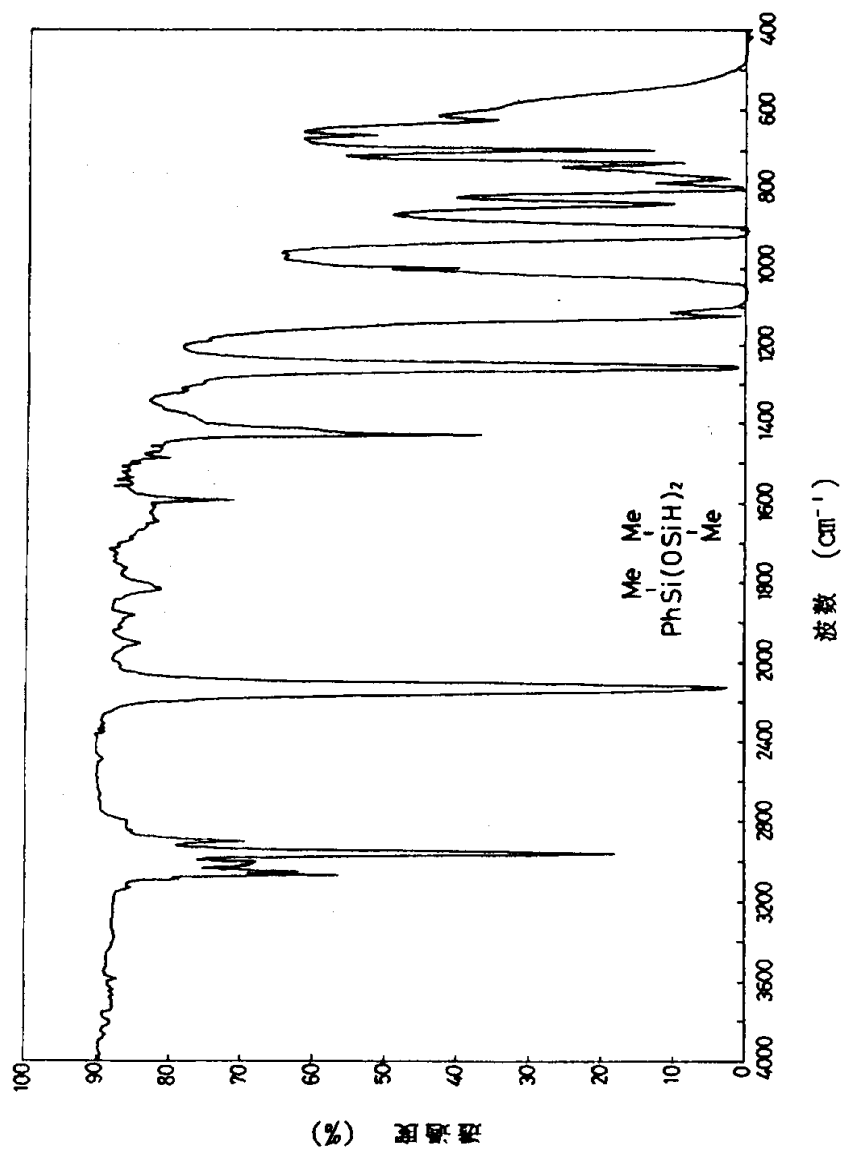
第 1 圖



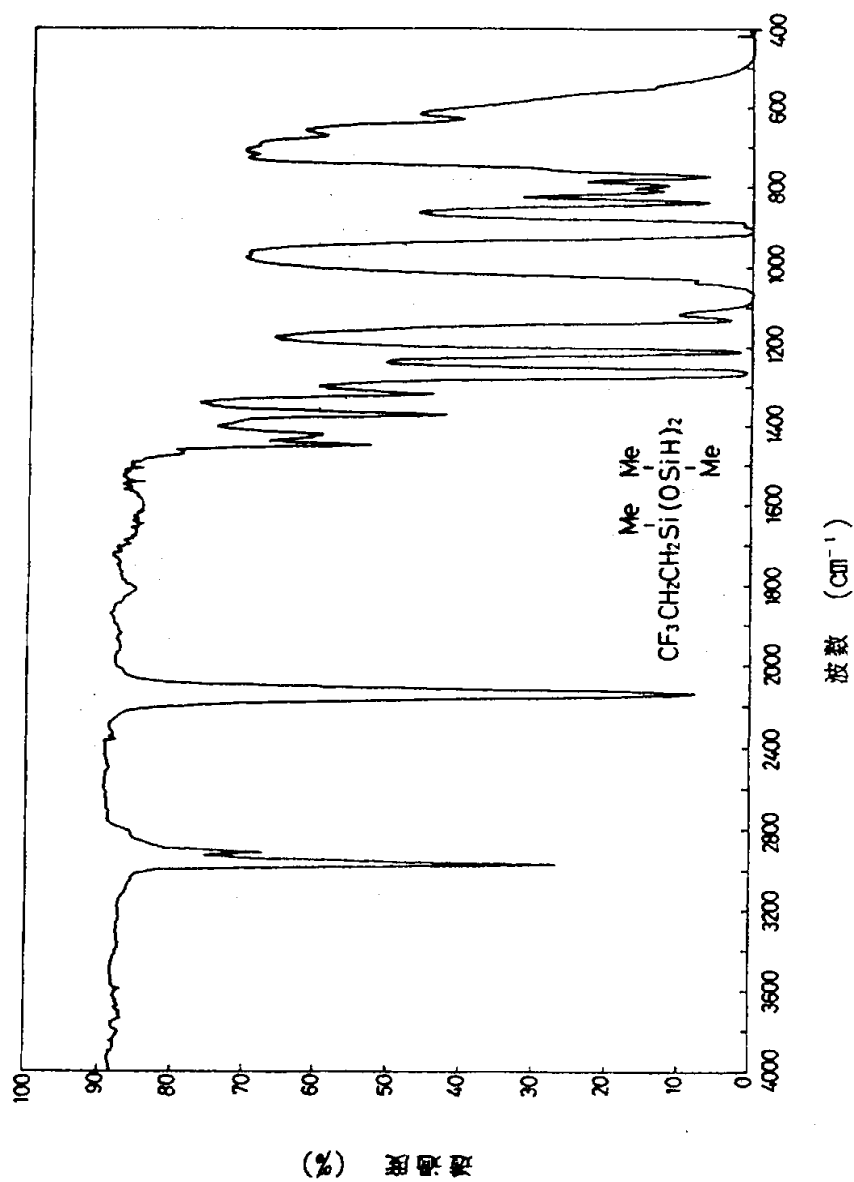
第 2 図



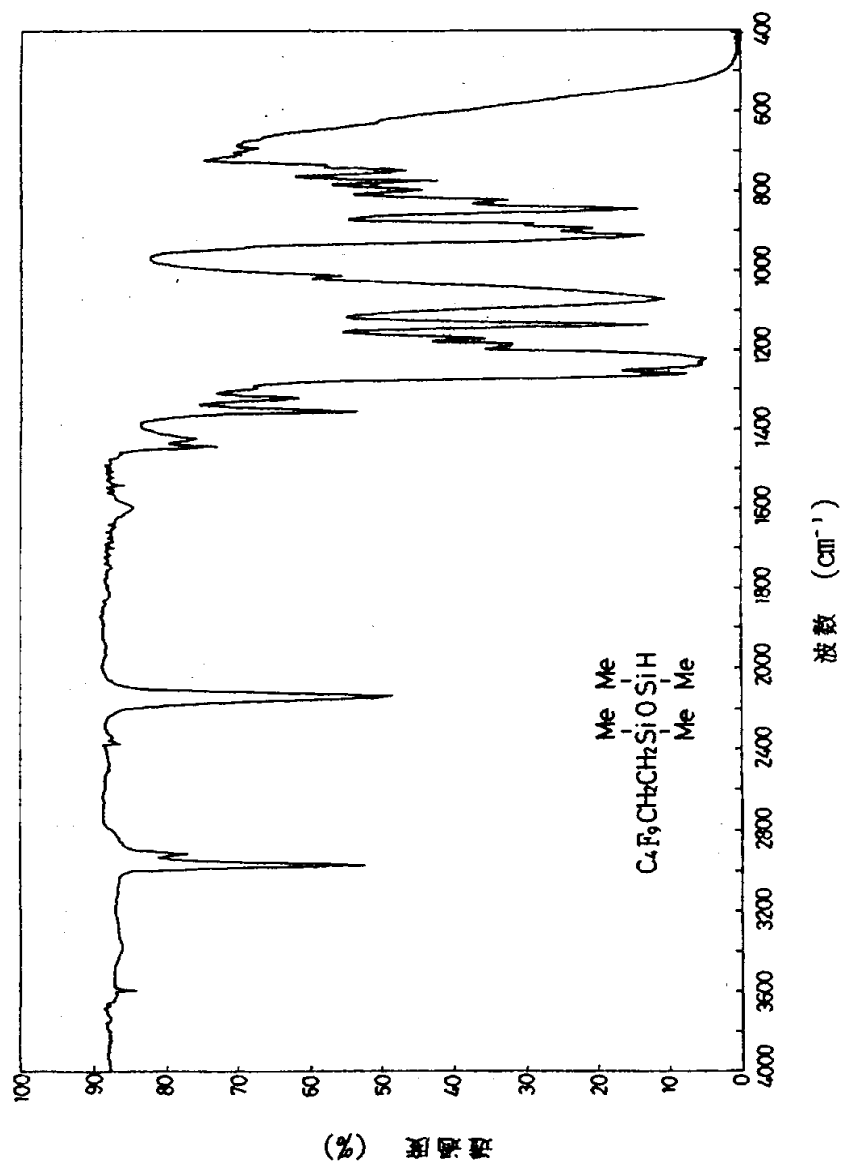
第 3 圖



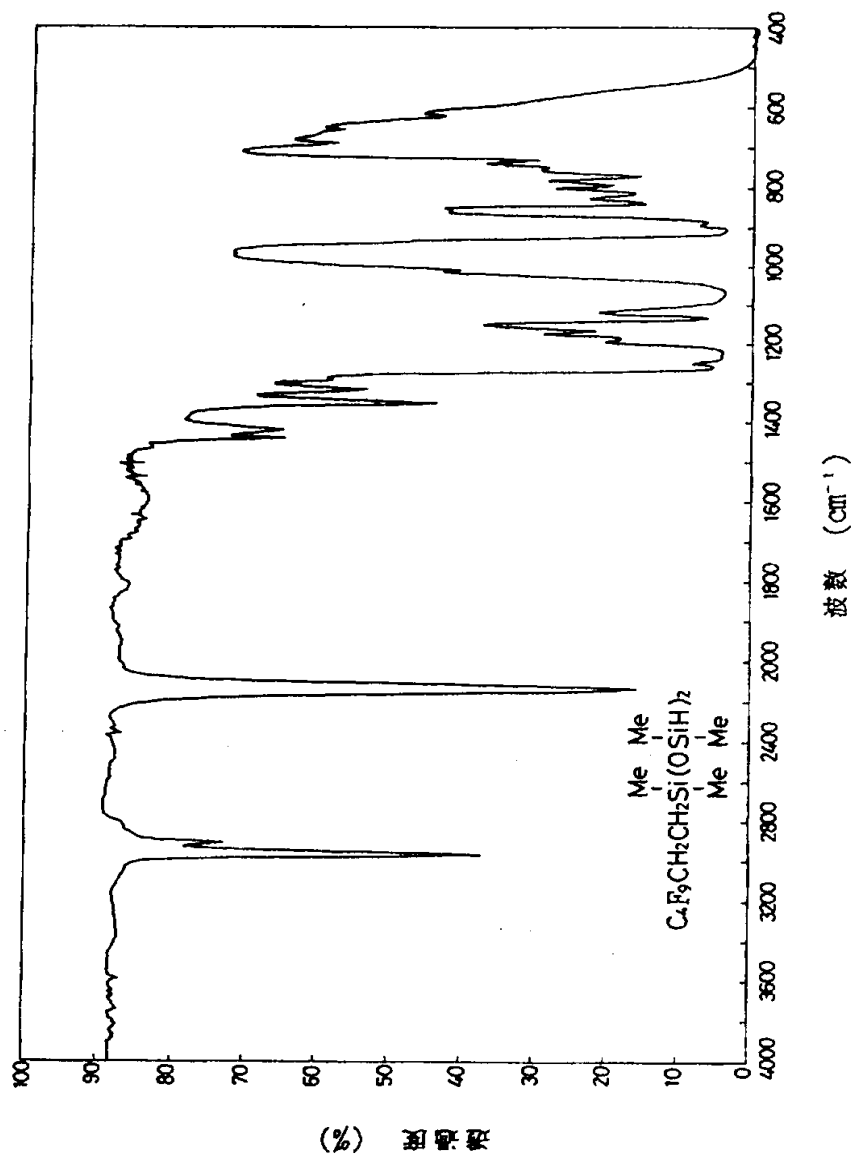
第 4 圖



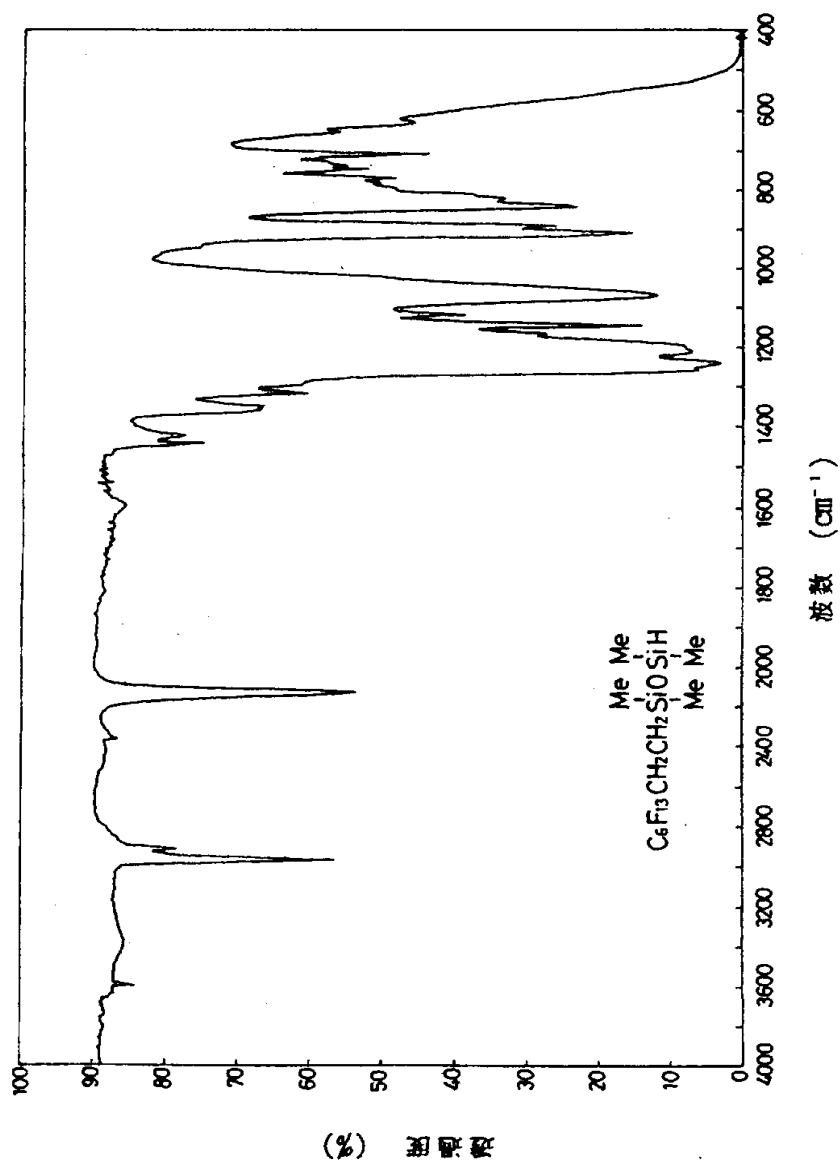
第 5 图



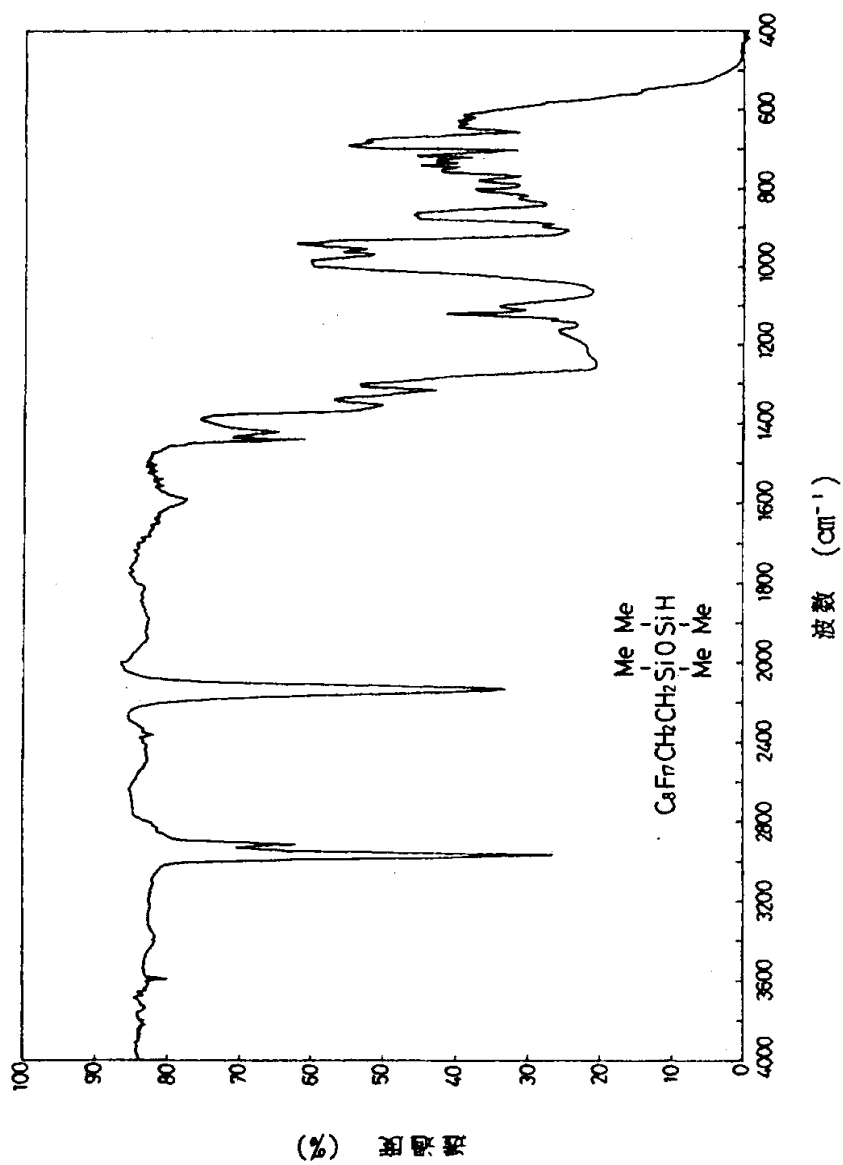
第 6 圖



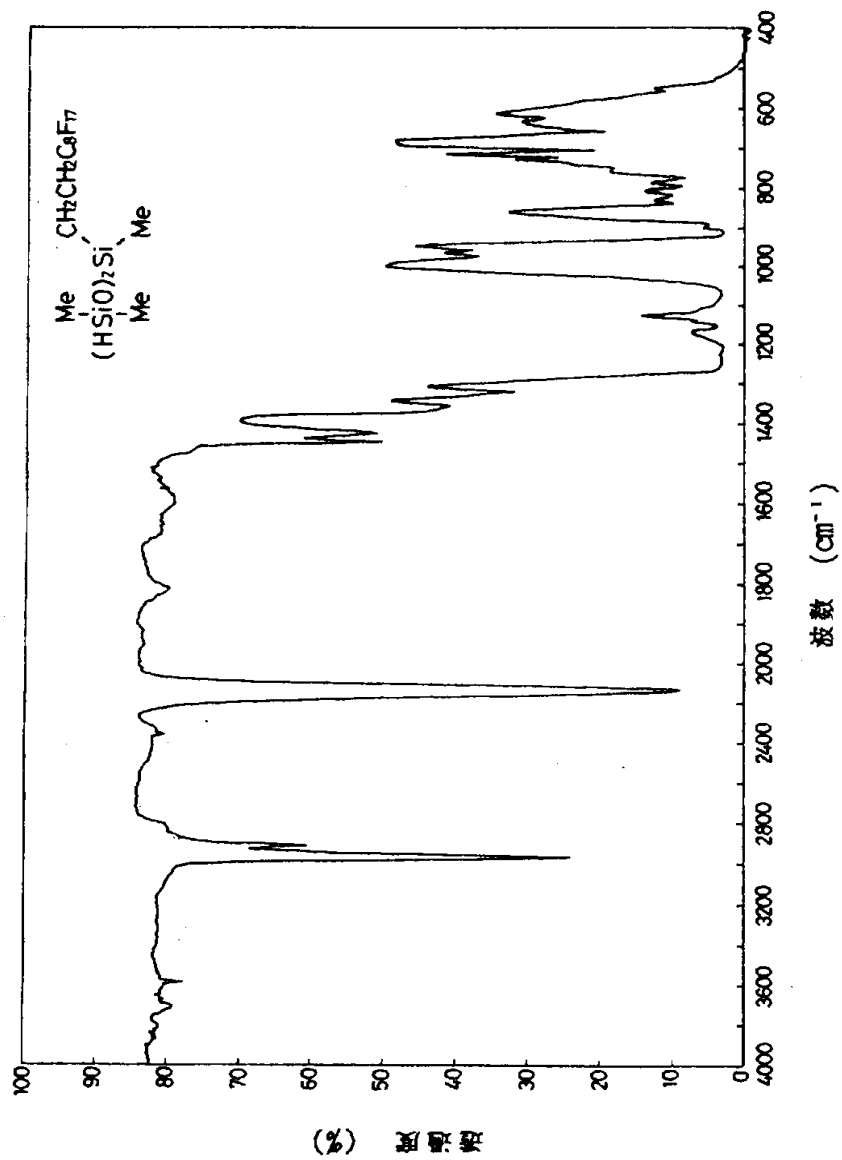
第 7 圖



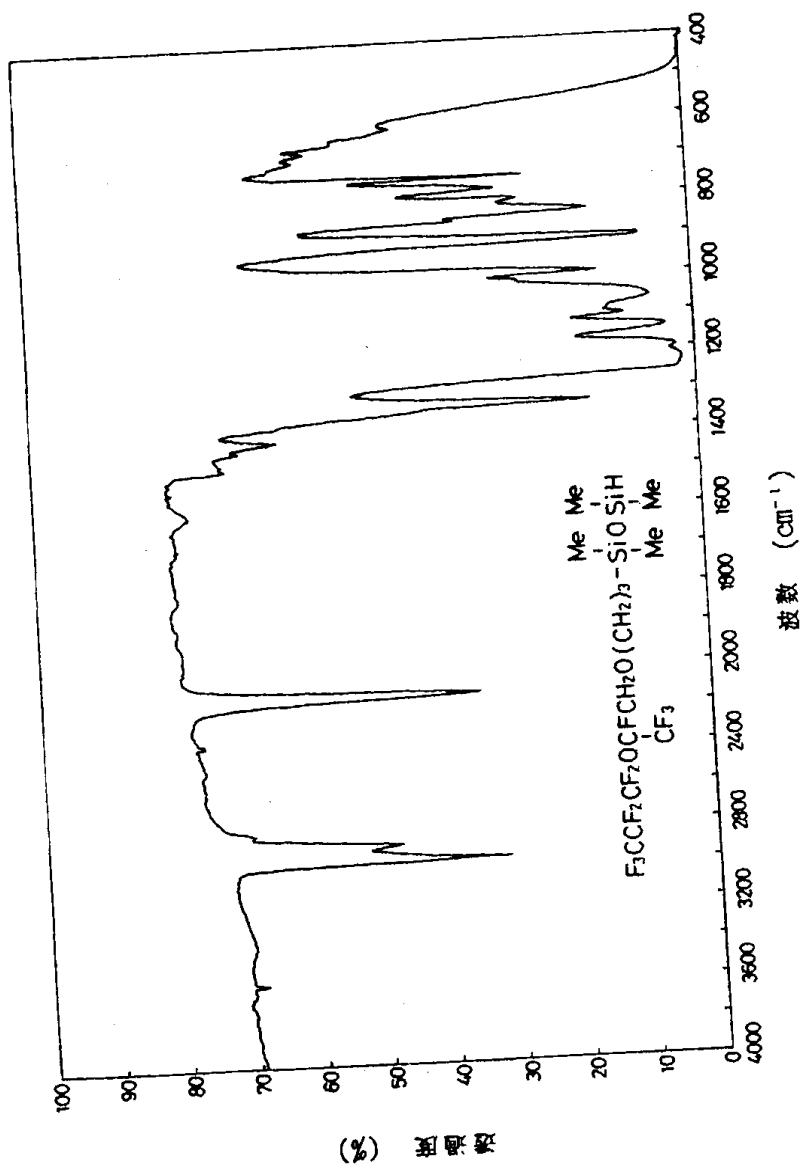
第 8 図



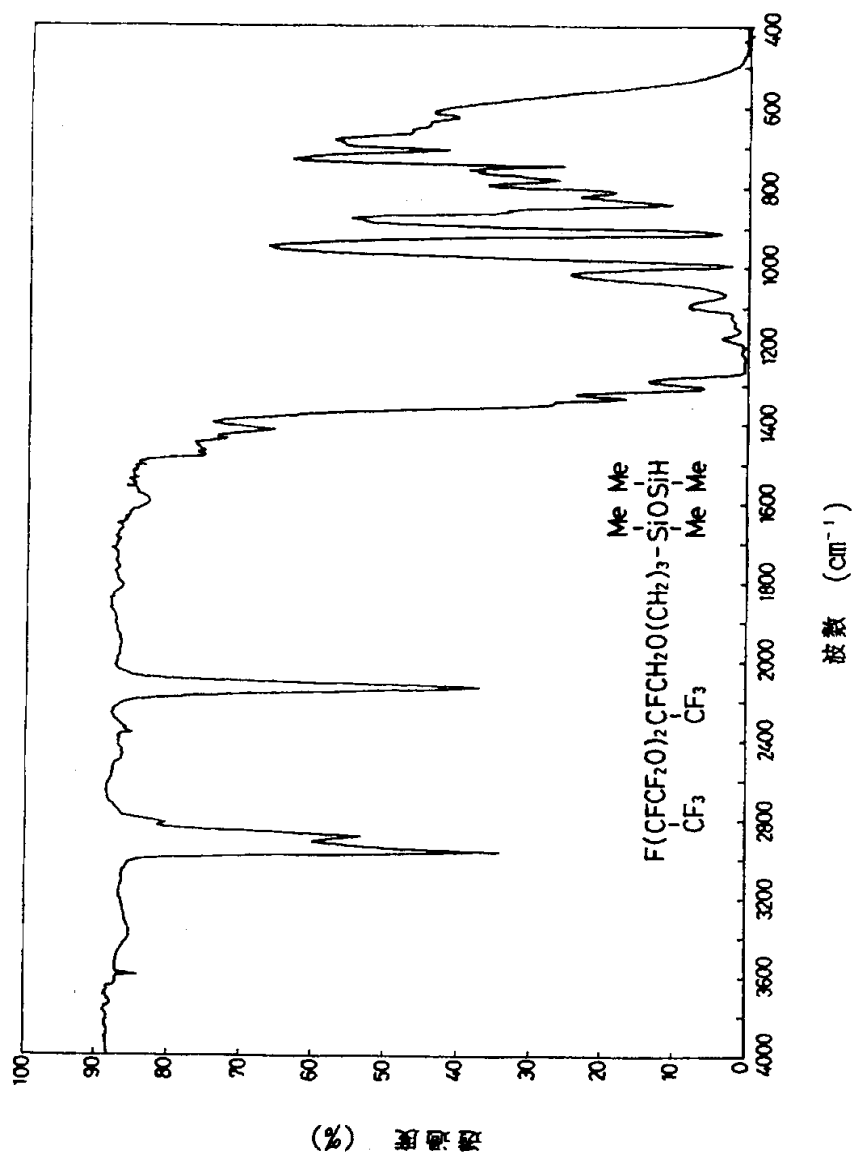
第 9 圖



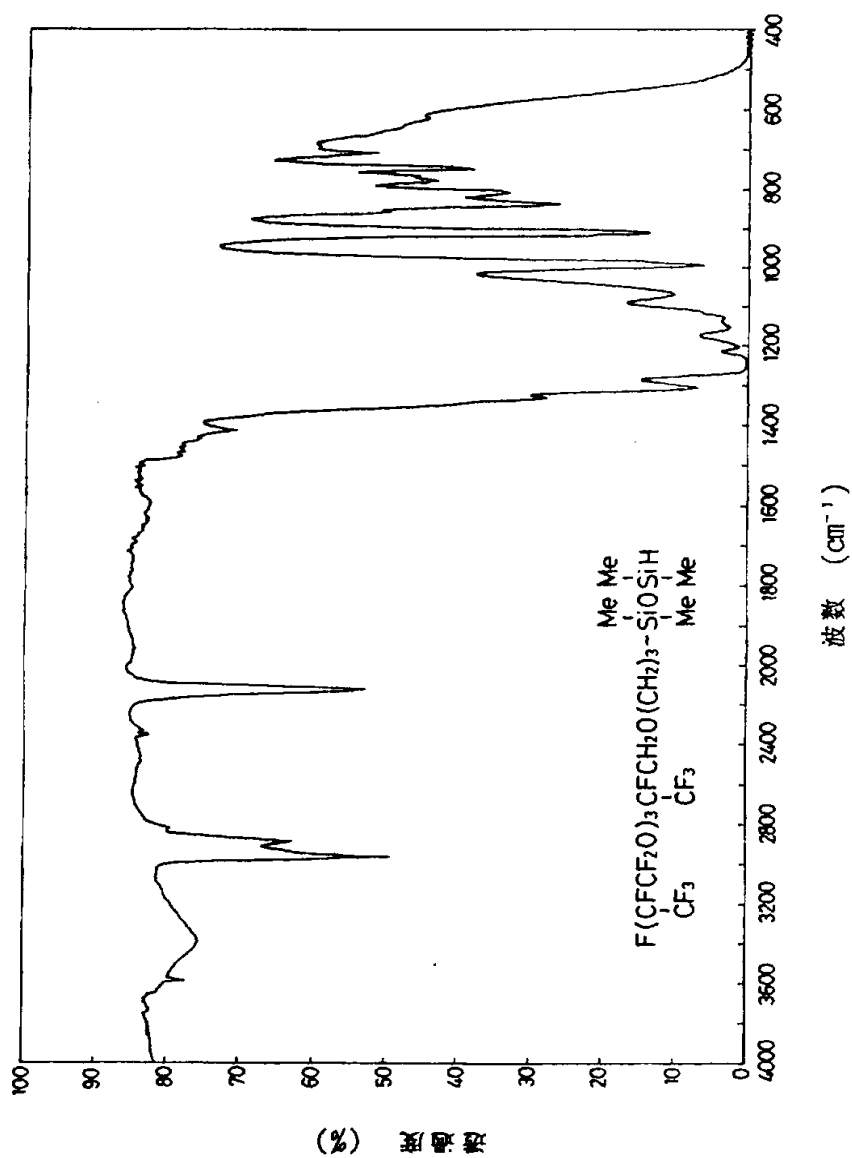
第 10 圖



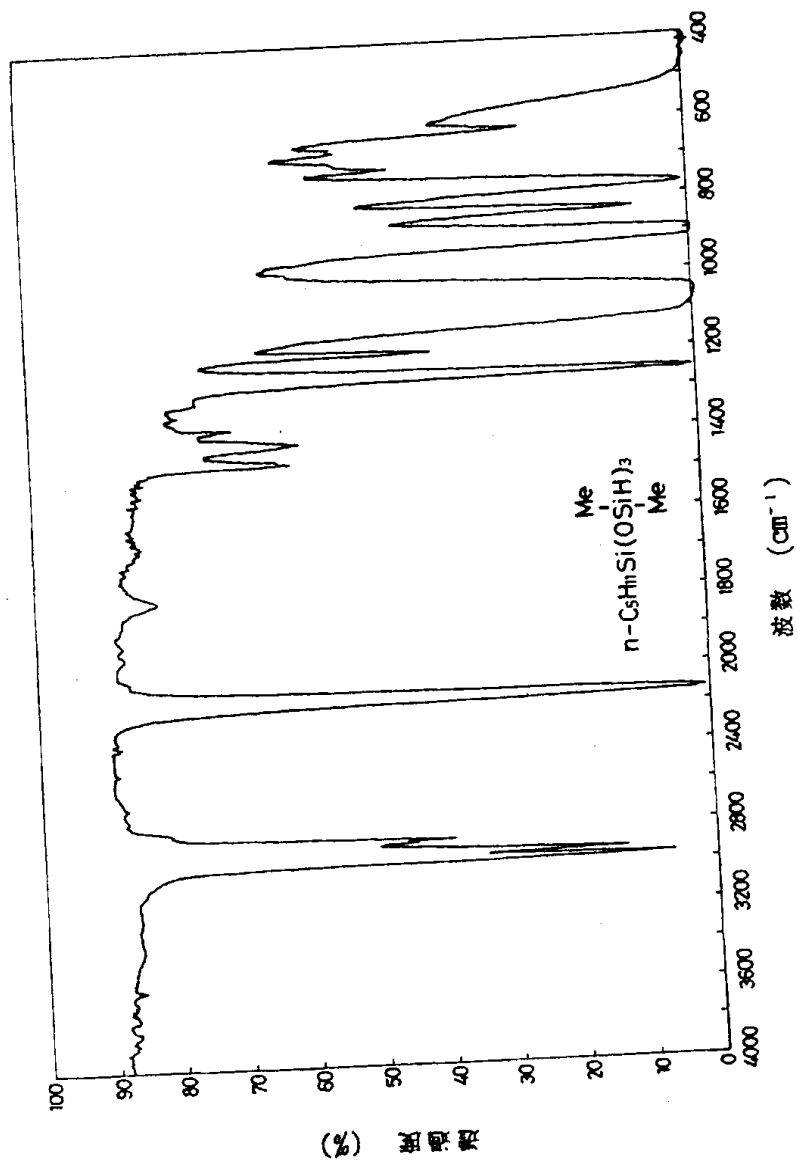
第 11 圖



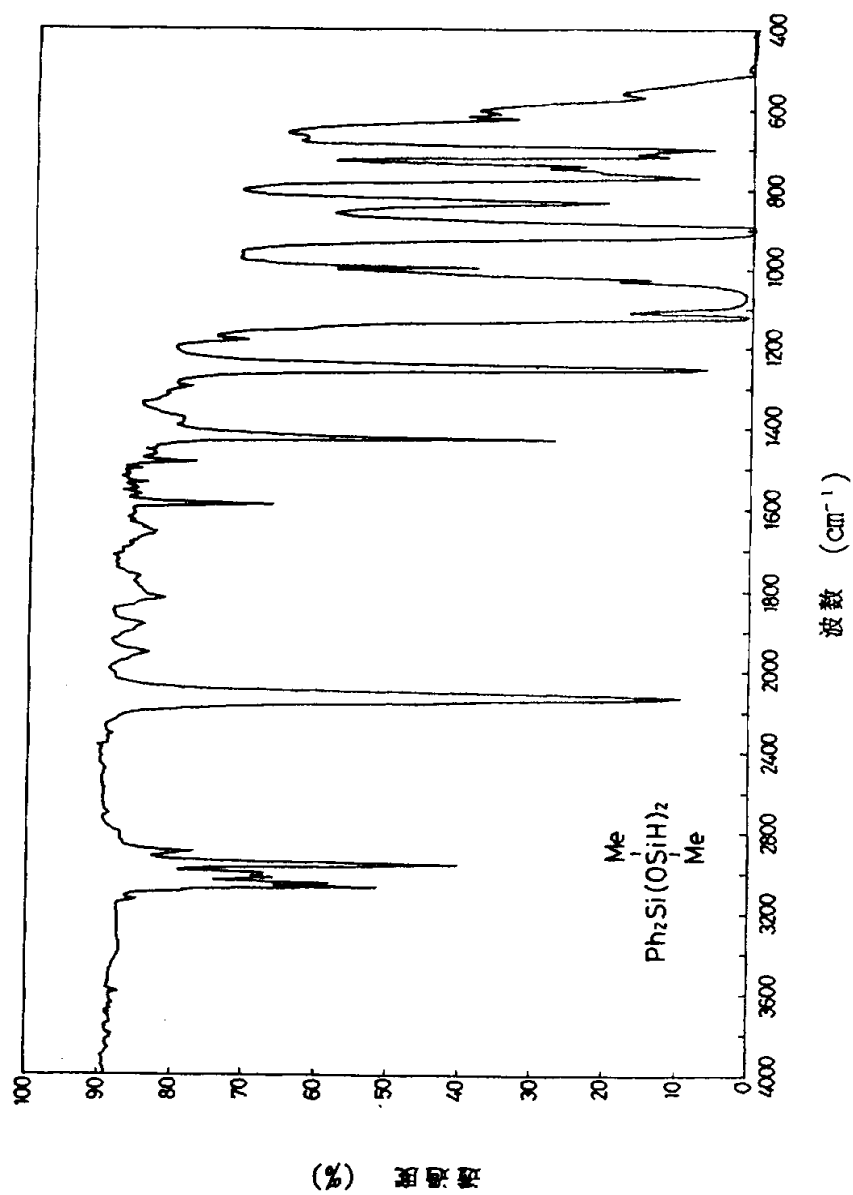
第 12 圖



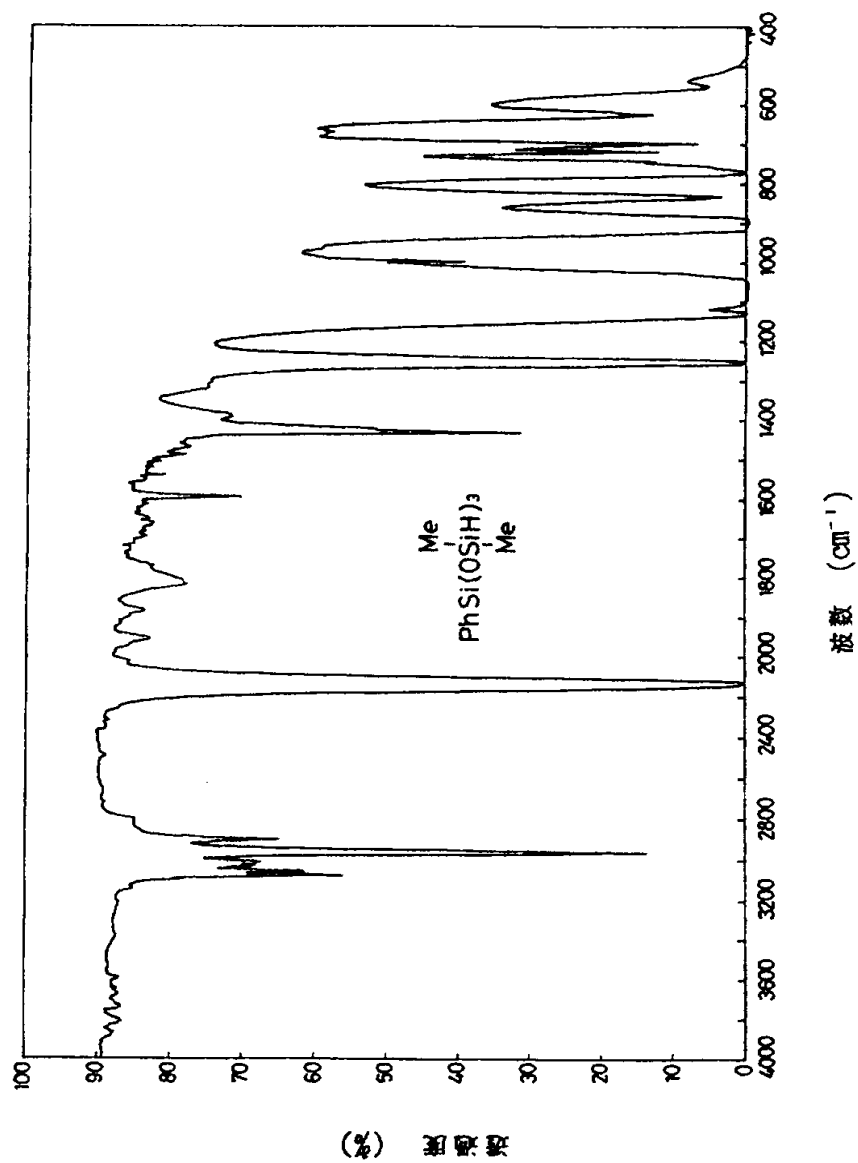
第 13 圖



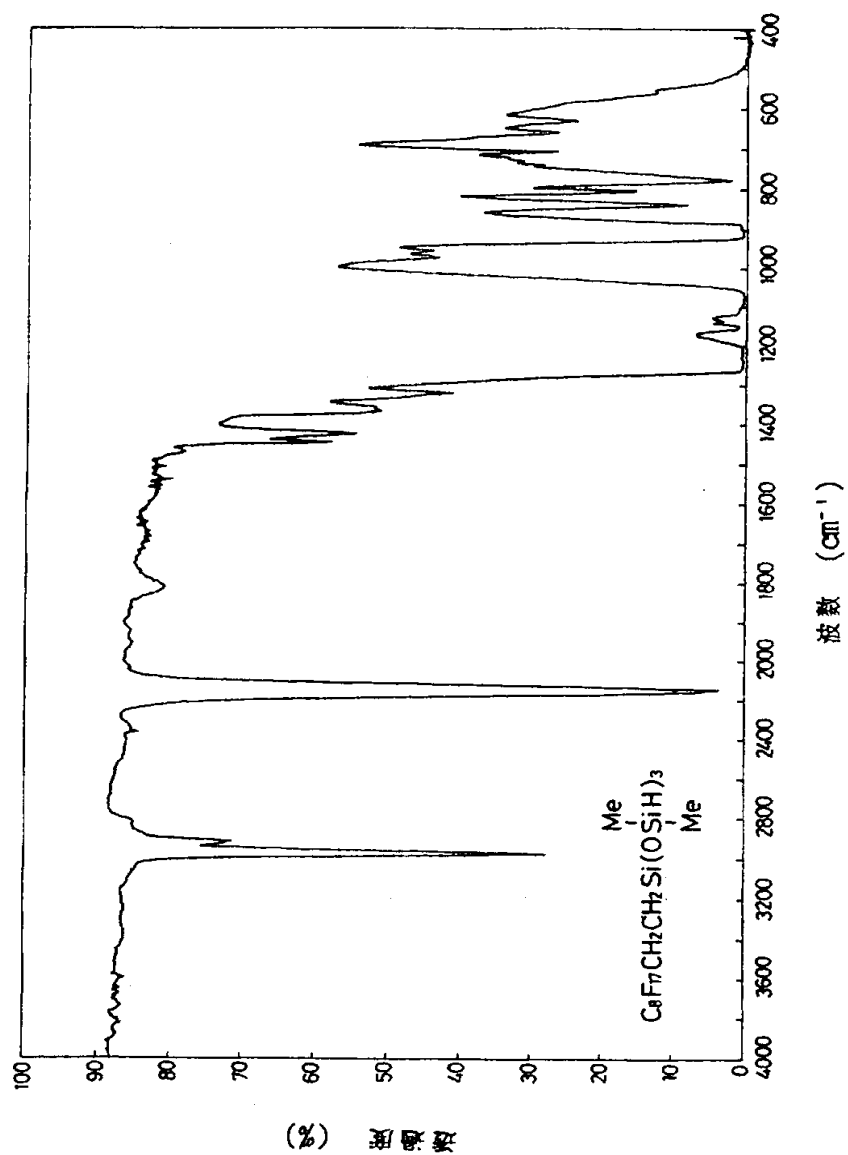
第 14 图



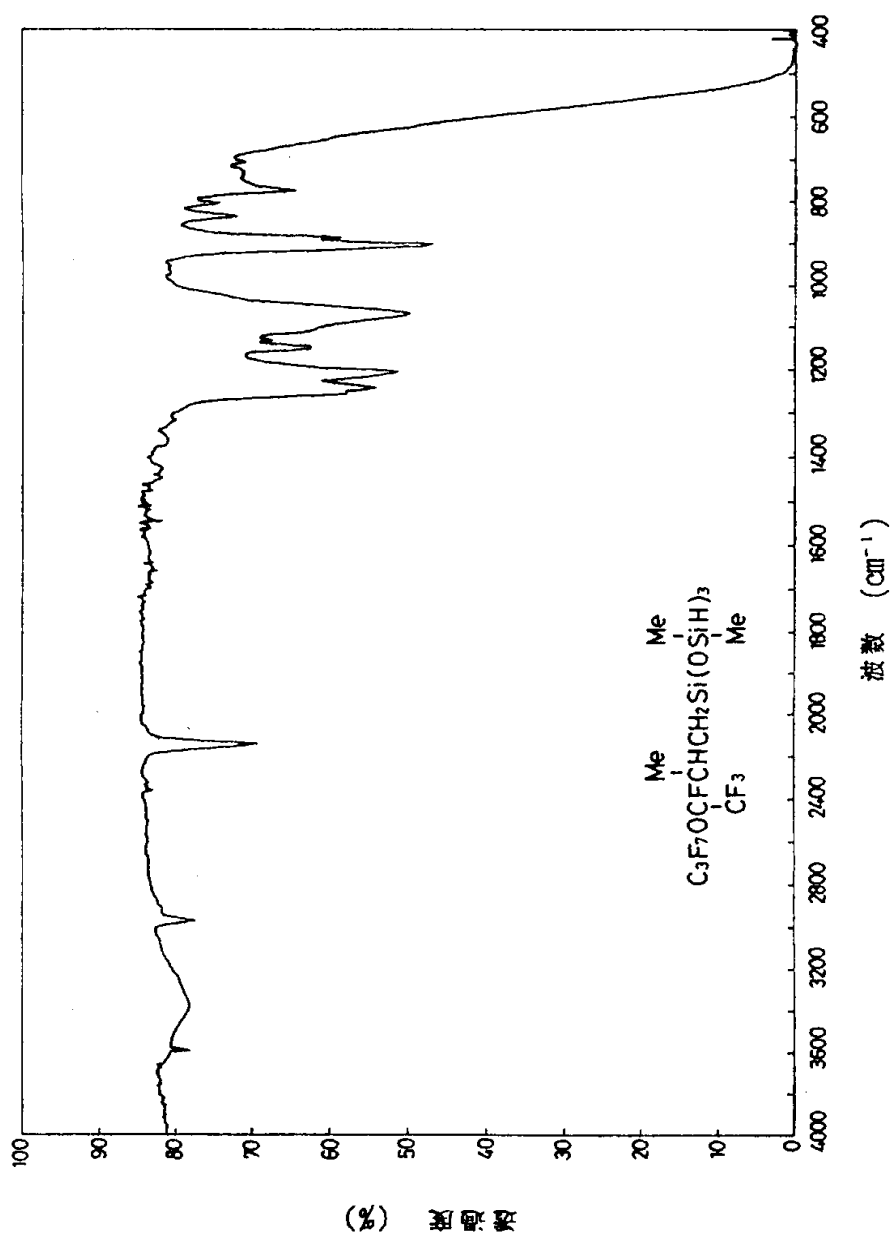
第 15 図



第 16 図



第 17 図



第 18 圖

